

Einfluss von Alkalikoadsorption auf die Chemie von Wasser und Stickoxiden auf Siliziumoberflächen

Im Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg–Essen
eingereichte Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

von
Rebecca Reibke
aus Bad Salzuflen

Disputation am 16.4.2004

2004

Erster Gutachter: Prof. Dr. E. Hasselbrink
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. K. Al-Shamery

Danksagung

Auf dem Weg zu dieser Dissertation haben mich viele Menschen begleitet, denen ich zu Dank verpflichtet bin. So möchte ich an dieser Stelle die Gelegenheit nutzen, mich nochmals zu bedanken.

Eckart verdanke ich, dass ich diese Arbeit in großer Selbständigkeit und einem großen persönlichen Freiraum durchführen konnte. Weiterhin möchte ich mich dafür bedanken, dass er es mir ermöglichte durch den Forschungsaufenthalt an der Chalmers University in der Arbeitsgruppe von Professor Bengt Kasemo viel zu lernen und entscheidende Impulse für meine Arbeit zu erhalten.

Frau Professor Katharina Al-Shamery danke ich für die Bereitschaft, die Arbeit als Gutachterin zu bewerten.

Dinko Chakarov danke ich für den Impuls, die bis dahin störrischen und undarkbaren Systeme $\text{Si}(100)-(2\times 1):\text{H}/\text{D}_2\text{O}$ und $\text{Si}(100)-(2\times 1)/\text{CO}$ dahingehend zu modifizieren, das erstere durch Alkalikoadsorption zu tunen und letzteres einfach zu vergessen.

Michael Gleeson danke ich für seine Ruhe, Geduld und absolute Hilfsbereitschaft, die es mir ermöglichte in dieser kurzen Zeit meines Schwedenaufenthaltes sehr viel wertvolle Informationen zu sammeln um mit einem ganz anderen Wissen und Verständnis an meine Arbeit in essen zurückzukehren.

Kristina Wettergren danke ich für dieses großartige Kuchenessen zum Abschluss meines Schwedenaufenthaltes, ich glaube es hieß Fika.

Johan Bergeld danke ich für seine roten Wangen, wenn er einen Witz erzählt hat.

Von meinen Kollegen gilt Elke großer Dank, die durch ihren guten Zuspruch half, die Frustration des Alltags erträglich zu machen. Ich möchte Isabel für die gemeinsamen Galeriebesuche und Parties danken und Herrn Dettmer für die vielen Geschichten aus fernen Ländern.

Kristian danke ich für seine Hilfe bei der Fehlersuche und für seinen Beistand im Kampf mit dem röhrenden Drucker, den ich ansonsten umgebracht hätte. Guido danke ich für seine Hilfe im Kampf mit Word.

Herrn Dr. Röth danke ich für seinen fachlichen Beistand auf dem Gebiet der Atmosphärenchemie. Axel Hoffmann aus der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Zellner gilt ebenfalls mein großer Dank, da er mir zeigte, wie man einen Excimer-Laser auseinanderbaut, ohne sich dabei umzubringen. Ich danke Oaf für seine Labortänze und wünsche Schalke 04 gemeinsam mit Herrn Vanheiden viel Glück.

Dirk danke ich für die Hilfe mit allem was mit Metall zu tun hat und Herrn Stricker danke ich für die Hilfe mit allem, was mit Strom zu tun hat.

Sylvie, Cecile, Heiner, Bernd und ganz besonders Uli danke ich für die netten Bierabende auf den Konferenzen.

Ganz besonderer Dank gilt Martin für seine Unterstützung und für seine Hilfe bei dem Versuch den Überblick zu wahren.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen	6
2.1	Die UHV-Apparatur	6
2.2	Grundlagen TPD	9
2.3	Grundlagen EELS.....	11
2.4	Grundlagen ToF.....	21
2.5	Bandverbiegung an der Halbleiteroberfläche	25
2.5.1	Elektronische Struktur der Oberfläche	25
2.5.2	Oberflächenzustände	31
2.5.3	Einfluss von Adsorbaten auf die elektronische Struktur	32
3	Experimentelle Ergebnisse.....	41
3.1	Die rekonstruierte Si(100)-(2x1)-Oberfläche.....	41
3.2	Die wasserstoffbedeckte Si(100)-(2x1):H-Oberfläche.....	42
3.2.1	TPD	42
3.2.2	Haftkoeffizient für die Wasserstoffbedeckung	44
3.2.3	EELS.....	46
3.3	Die Si(100)-(2x1):H / D ₂ O Oberfläche	47
3.3.1	EELS.....	52
3.3.2	Photochemie.....	54
3.4	Die Si(100)-(2x1) / NO Oberfläche.....	55
3.4.1	TPD	56
3.4.2	EELS.....	60
3.4.3	Photochemie.....	62
3.4.4	ToF.....	65
3.5	Cs auf der wasserstoffbedeckten Si(100)-(2x1):H	68
3.5.1	TPD	69
3.5.2	EELS.....	70
3.5.3	Kalibrierung.....	74
3.6	D ₂ O auf der Cs / Si(100)-(2x1):H-Oberfläche.....	75
3.6.1	Kalibrierung.....	77
3.6.2	TPD	77
3.6.3	EELS.....	83
3.7	NO auf der Cs / Si(100)-(2x1):H-Oberfläche.....	86
3.7.1	TPD	86
3.7.2	EELS.....	94
3.7.3	Weitere Reaktionsprodukte	97
3.7.4	Kalibrierung:.....	100

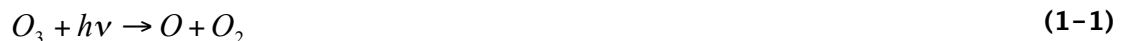
3.8	Cs: Cs/Si(100)–(2x1):H/D ₂ O und Cs/Si(100)–(2x1):H/NO	101
3.8.1	TPD	101
3.9	Photochemie: Cs/Si(100)–(2x1):H/D ₂ O.....	107
3.9.1	TPD	107
3.9.2	EELS.....	109
3.10	Photochemie: Cs/Si(100)–(2x1):H/NO	112
3.10.1	TPD	112
3.10.2	EELS.....	116
3.10.3	ToF.....	118
3.11	Photochemie: Veränderung für Cäsium	120
3.12	Photochemie: Vergleich der NO–Systeme	126
4	Diskussion	131
4.1.1	D ₂ O	131
4.1.2	NO.....	135
4.1.3	Cäsium	140
4.1.4	Chemie des Zerfalls von NO.....	141
5	Zusammenfassung	144
6	Anhang	146
7	Literatur.....	155

1. Einleitung

1 Einleitung

Die Ozonproblematik hat in den letzten Jahren an Bedeutung zugenommen und bietet trotz des enormen Erkenntniszugewinns, welcher eine Zusammenfassung findet in Werken wie z.B.: „Global Aspects of Atmospheric Chemistry“ ; Guest Editor R. Zellner oder „Ozonloch-Ozonsmog“ ; E.-P. Röth, noch immer ein breites Feld unbeantworteter Fragen.

So haben sowohl natürliche als auch anthropogene Faktoren Einfluss auf die Chemie der Stratosphäre und damit auf das stratosphärische Ozon, welches sein Zentrum in 15–25 km Höhe hat und den Menschen vor der gefährlichen UV-Strahlung schützt. Die Schutzfunktion beruht auf der ausgeprägten Absorption des Ozons im Wellenlängenbereich zwischen 200–340 nm. Im gesamten Absorptionsbereich (bis 1200 nm) folgt der Absorption eine Dissoziation des Ozon nach folgendem Reaktionsschema:



Die Theorie des stratosphärischen Ozons wurde 1930 von Chapman entwickelt und geht davon aus, dass Sauerstoffmoleküle auf Sauerstoffatome treffen. Die bei diesem Prozess freiwerdende Energie ist groß genug, um den Zerfall des Ozons zu verursachen, wenn nicht in einem Stoßprozess mit einem weiteren Reaktionspartner die Reaktionsenergie abgeführt werden könnte [RÖT1994].



Die für diese Reaktion notwendigen O-Radikale entstehen durch Photolyse aus dem Sauerstoffmolekül. Die dazu notwendige Strahlung muß eine Wellenlänge von $\lambda < 240$ nm haben.



Damit gewährleisten der O_2 - und O_3 -Gehalt in der Stratosphäre einen lebenswichtigen Schutz vor energiereicher UV-Strahlung.

1. Einleitung

Die Verlustprozesse des Ozons in der Stratosphäre sind vielfältig und komplex. Eine wesentliche Rolle spielen dabei die sogenannten katalytischen Zyklen:



Mit X der reduzierten und XO der oxidierten Form des Katalysators. In den 50iger Jahren haben Bates und Nicolet auf die Bedeutung von $X=OH$ und $XO=HO_2$ hingewiesen, deren Ursprung im Wasserdampf liegt. Der Ursprung des Wassers in der Stratosphäre liegt in der radikalischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen.

1970 hat Crutzen auf die katalytische Wirkung der Stickoxide hingewiesen mit $X=NO$ und $XO=NO_2$. Kurze Zeit darauf wurde die Bedeutung der FCKW für den Abbau der Ozonschicht durch Molina und Rowland postuliert. Dabei entstehen zunächst durch Photolyse der FCKW Chloratome und halogenierte Methylradikale (bzw. Ethylradikale). Letztere zerfallen weiter unter Ausbildung von CO und Halogenwasserstoffen. Die gleichen Vorgänge treten auch für die bromhaltigen Halone auf. Die Halogenwasserstoffe HCl und HBr setzen dann Chlorradikale bzw. Bromradikale frei, welche in einem katalytischen Zyklus entsprechend (1-4) zum Ozonabbau beitragen.

Die Atmosphärenmodelle zur Berechnung auftretender Verlustprozesse in der mittleren und oberen Stratosphäre, welche auf Grundlage des Zusammenspiels unterschiedlicher katalytischer Zyklen arbeiten, beinhalten im wesentlichen Gasphasenprozesse.

Allerdings fanden P. Crutzen und F. Arnold einen Zusammenhang zwischen der Ausbildung des Ozonloches über der Südhalbkugel und der Existenz der Polar Stratospheric Clouds (PSC). Damit offenbarte sich, dass auch heterogene photochemische Prozesse im Bereich der Stratosphäre für die Atmosphärenchemie relevant sind.

Die stratosphärischen Wolken entstehen im Winter über beiden Polargebieten, da sich dort ein sehr kalter Polarwirbel bildet. In der extrem kalten Luft ($T < 200$ K) entstehen aus Schwefelsäuretröpfchen feste Partikel, d.h. PSC.

Susan Solomon und Mitarbeiter postulierten die Existenz einer ganzen Reihe heterogener Reaktionen, die auf den Oberflächen kleiner Teilchen in polaren stratosphärischen Wolken stattfinden. So hat z.B. die in (1-5) beschriebene Chlorak-

1. Einleitung

tivierungsreaktion eine höhere Effizienz, wenn sie auf Eisoberflächen, anstatt in der Gasphase, stattfindet.



Paul Crutzen, Frank Arnold und eine Gruppe um Brian Toon gingen ebenso davon aus, dass die aus dieser Reaktion hervorgehende Salpetersäure bei den sehr niedrigen Temperaturen auskondensiert und sedimentiert, damit dem Stoffkreislauf der Stratosphäre entzogen wird. Über das Zusammenspiel der katalytischen Kreisläufe führt dieses ebenfalls zur Aktivierung der Chlorchemie und nachfolgend zum Ozonabbau.

Um heterogene Prozesse in Atmosphärenmodelle zu integrieren, ist es notwendig, die Elementarschritte der spezifischen heterogenen Reaktionen zu kennen.

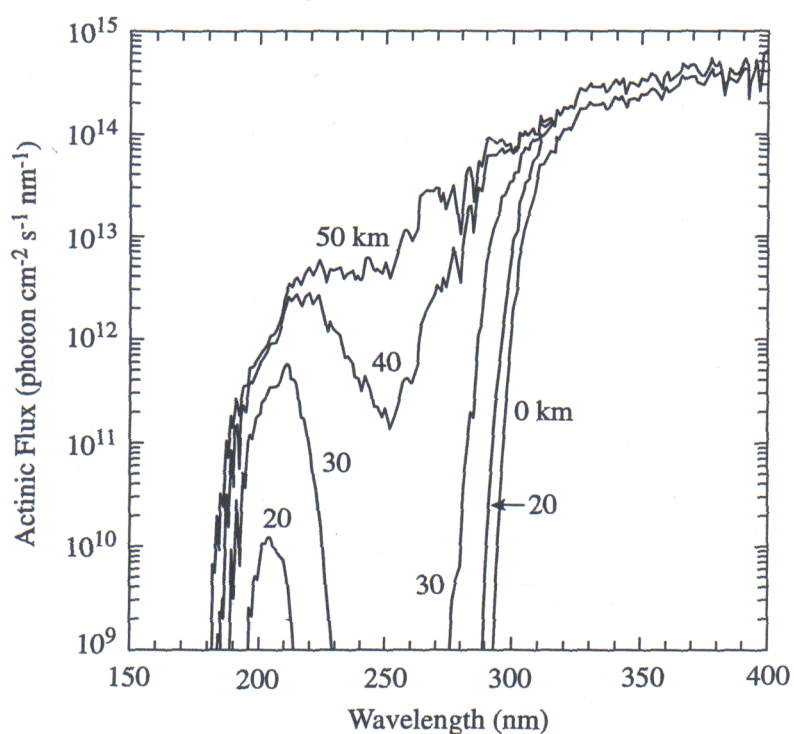


Bild 1 Photonenfluss in unterschiedlichen Höhen und in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Bild von DeMore, W. B., et al. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*. JPL Publication 97-4. Pasadena, Calif.: Jet Propulsion Lab, 1997

Ein wesentliche Frage in diesem Zusammenhang ist, ob heterogene chemische Reaktionen durch Einflussnahme auf die Geschwindigkeitskonstanten

1. Einleitung

atmosphärenrelevanter Reaktionen oder durch Eröffnung neuer Reaktionswege und damit Reaktionsprodukte, Auswirkung auf die Chemie der Stratosphäre haben. Von besonderem Interesse ist der Einfluss auf photochemische Prozesse.

Um den relevanten Energiebereich der Photonen auszumachen, die wesentlich die Photochemie im Bereich der Ozonschicht bestimmen, ist in Bild 1 ein Photonenflussdiagramm für unterschiedliche Wellenlängenbereiche des Lichtes mit Angabe des betrachteten Höhenbereiches dargestellt. Es ist ersichtlich, dass in einer Höhe von 15–25 km der Photonenfluss von energiereichen Photonen mit einer Wellenlänge um 200 nm noch sehr hoch ist.

Nochmals zusammenfassend, offenbarte die Deutung der Ursache des Ozonloches über dem Südpol ein Mitwirken heterogener photochemischer Prozesse an der chemischen Zusammensetzung der Stratosphäre. Damit entstand ein gesteigerter Forschungsbedarf, bezüglich der die heterogenen photochemischen Prozesse ausmachenden Elementarreaktionen.

Dadurch treten Prozesse, die im Verlauf einer photochemischen Reaktion an Grenzschichten zwischen Gasphase und Festkörper stattfinden, in den Mittelpunkt des Interesses. Im Rahmen dieser Arbeit soll vor allem der Einfluss des Festkörpers, also des Substrates, auf Gasphasenteilchen, also Adsorbate, im photochemischen Prozess untersucht werden.

So wurde im Rahmen dieser Arbeit die Photochemie von Wasser und Stickoxiden, welche auf eine Halbleiteroberfläche adsorbiert wurden, untersucht. Die Koadsorption eines Alkalimetalls auf die Halbleiteroberfläche modifiziert die elektronische Substratstruktur. Dieses diente dazu, den Effekt der elektronischen Struktur des Substrates auf die Photochemie des Adsorbates näher zu beleuchten. Im speziellen wurde also die durch Bestrahlung bei 193 nm induzierte Photochemie von Wasser und NO, adsorbiert auf einem Siliziumeinkristall, mit einer Si(100)–(2x1):(H)–Oberfläche und einer Cs/Si(100)–(2x1):H–Oberfläche untersucht.

Eine Beschreibung der Systeme in Hinblick auf Substrat/Adsorbat–Wechselwirkungen mit besonderem Schwerpunkt auf die durch die Alkalikoadsorption induzierte Veränderung der elektronischen Struktur der Siliziumoberfläche wird in Abschnitt 2.5 in Anlehnung an das Lehrbuch von W. Mönch: „Semiconductor Surfaces and Interfaces“ [MÖN1993] gegeben.

1. Einleitung

Eine in dieser Arbeit verwendete Messmethode, die Aufschluss über die Beschaffenheit der elektronischen Struktur des Substrates zu geben vermag, ist die EELS-Spektroskopie (Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie) im Bereich elektronischer Anregung. Die Beschreibung dieser Methode und der physikalische Hintergrund ist daher besonders ausführlich in Anlehnung an das Lehrbuch von H. Ibach und D. L. Mills: „Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations“ [IBA1982] in Abschnitt 2.3 dargestellt.

2 Grundlagen

2.1 Die UHV-Apparatur

Die Ultrahochvakuum-(UHV)-Apparatur ist in Bild 2 dargestellt. Die Kammer besteht aus einem Edelstahlrezipienten mit einem Volumen von 30 L. In einer hier nicht dargestellten weiteren Ebene befindet sich ein Elektronenenergieverlustspektrometer (EELS). Des weiteren standen ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS 311) und ein Niederenergie-Elektronendiffraktometer (LEED) als analytische Werkzeuge zur Verfügung. Der Wasserstoffgaseinlass war zusätzlich mit einem Filament zur homolytischen Spaltung molekularen Wasserstoffs bestückt. Die Gaseinlasssysteme für NO und D₂O waren jeweils an ein bewegliches Edelstahlrohr angeschlossen, welches die Gasdosierung direkt vor der Siliziumprobe ermöglichte. Dieses war insbesondere notwendig, da sowohl NO als auch D₂O ein schlechtes Abpumpverhalten zeigen, an den Kammerwänden adsorbieren und somit den Hintergrundsdruck negativ beeinflussen. Durch die hier verwendete Art der Dosierung konnte bei Partialdrücken für Wasser im $p=10^{-10}$ mbar-Bereich und für NO im $p=10^{-9}$ mbar-Bereich dosiert werden. Eine genaue Kontrolle der Dosierungsmenge fand durch die Aufzeichnung des Partialdrucks mittels eines Massenspektrometers (QMS 311 der Firma Balzers mit einem QMA-Analysator mit einer um 90° versetzten Sekundärvervielfachung SEV) statt, welcher anschließend über Vergleiche der Desorptionssignale zur Langmuir-Angabe (gewonnen über Hintergrundsdruckdosierung) in Relation gesetzt wurde.

Die Alkalimetalle Cäsium und Kalium (beide SAES-Getters) wurden mittels einer thermischen Verdampferquelle abgeschieden. Dabei wurde zunächst die Metallquelle sehr gut ausgegast, so dass bei der Bedeckung der Siliziumprobe mit Metall der maximale Druckanstieg mit $\Delta p=8 \times 10^{-10}$ mbar angegeben werden kann und im wesentlichen durch entweichenden Wasserstoff verursacht wird. Die Kontrolle der Alkalibedeckung auf der Probe wurde über die integrierten Signalintensitäten in den Thermodesorptionsspektren vorgenommen.

Die Kammer wurde mittels einer magnetgelagerten Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 340M) evakuiert. Der für die Turbopumpe benötigte Vordruck wurde durch ein System aus einer Dragpumpe (Pfeiffer TPD 020) und einer Membranpumpe (Pfeiffer ME2) erzeugt. Zusätzlich konnte eine Titansublimationspumpe (Vacuum Generators ST22) betrieben werden. Um den nötigen Basisdruck von $\sim p=10^{-10}$ mbar zu erreichen ist ein Ausheizprozess der Kammer von 48 h bei einer Temperatur von

2. Grundlagen

440 K nötig. Durch Stickstoffkühlung der Probe über einen mit derselben verbundenen Kühlfinger kann der Basisdruck nochmals herabgesenkt werden, so dass letztendlich ein Basisdruck im Bereich von $p=10^{-11}$ mbar erreicht wird.

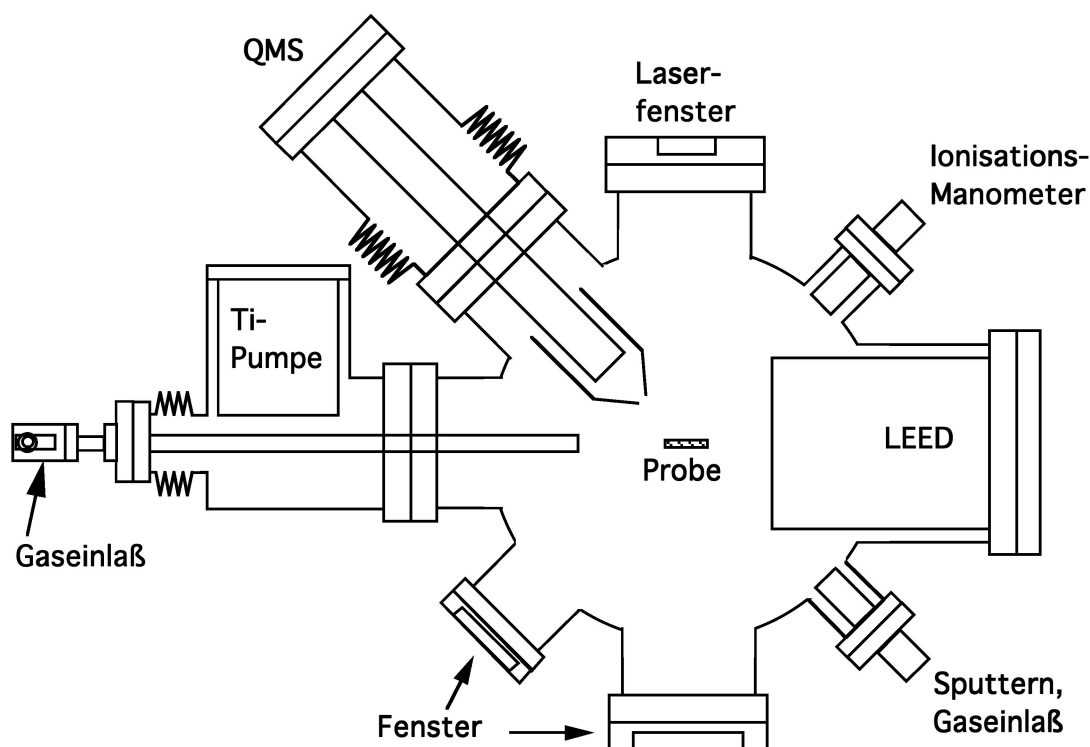


Bild 2 Schematische Darstellung der UHV Kammer

Die Probe war mithilfe eines Manipulators horizontal in zwei orthogonalen Richtungen um jeweils 25 mm verschiebbar und konnte weiterhin vertikal in die zweite Ebene der Kammer transferiert sowie um 360° gedreht werden. Der Silizium-Kristall wurde von zwei Tantalklemmen gehalten, welche mit einem Kupferblock verbunden waren.

Die Probe wurde auf 95–100 K gekühlt und resistiv geheizt, wobei für Thermodesorptionsexperimente die Heizrampe unterteilt war in einen Tieftemperaturbereich von 95–580 K und einen Hochtemperaturbereich von 500–900 K. Die Probentemperatur wurde über NiCr/Ni-Thermoelemente ermittelt. Die Probe selbst war ein Silizium-Einkristall, n-dotiert mit einem spezifischen Widerstand von 1–8 $\Omega\cdot\text{cm}$ und einer (100)-Oberfläche.

Nach dem Ausheizprozess der Kammer wurde die Probe langsam resistiv aufgeheizt, wobei ein maximaler Druck von 1×10^{-9} mbar nicht überschritten wurde. Der Silizi-

2. Grundlagen

umkristall wurde auf ~ 1000 K aufgeheizt, um die Oxidschicht zu entfernen. Die vollständige Entfernung der Oxidschicht wurde mittels EELS Spektroskopie (EELS-Spektrometer, konstruiert und gebaut am Fritz-Haber Institut, Berlin) kontrolliert. Die Reinheit der Oberfläche wurde vor jedem Experimentiertag mit EELS-Spektroskopie überprüft, welche bei Abwesenheit eines Verlustes bei 100 meV eindeutig festlag. Die sich hier manifestierende Verunreinigung der Oberfläche konnte weder durch Heizverfahren noch durch Sputtern mit Ar^+ -Ionen entfernt werden und wurde einer Siliziumcarbidbildung zugeschrieben. Nach Auftreten dieser Verunreinigung war ein Probenwechsel unumgänglich.

Für Untersuchungen der Photochemie des Wassers wurde zunächst die Siliziumoberfläche mit Wasserstoff passiviert. Desgleichen gilt für die $\text{Cs/Si(100)-(2\times 1):H/D}_2\text{O}$ - und $\text{Cs/Si(100)-(2\times 1):H/NO}$ -Systeme. Für NO auf der nicht metallkoadsorbierten Oberfläche wurde das Silizium nicht wasserstoffpassiviert, da die Haftung des NO auf einer passivierten Oberfläche für Adsorptionstemperaturen von 95 K mit EELS nicht beobachtbar war. Allerdings führt die Adsorption des NO durch Dissoziation desselben zur Ausbildung von Siliziumnitrid- und Siliziumoxid-Strukturen. Durch Heizen auf 1100 K ist, wie oben beschrieben, die Oxidschicht entfernbar. Die Nitridstruktur verbleibt an der Oberfläche, wandert allerdings ins Innere des Kristalls [CAR2000]. Somit ist die Oberfläche nach dem ersten NO-Adsorptionsexperiment in ihrer chemischen Zusammenstellung nicht mehr genau definiert.

Photonen von 6.4 eV (193 nm) wurden generiert in einem Excimer-Laser EMG 150 der Firma Lambda Physik. Die erreichbare Laserlichtintensität von $\sim 160 \text{ mJ/cm}^2$ wurde mit einem Strahlteiler auf maximal 1/10 der Ausgangslichtintensität reduziert.

2. Grundlagen

2.2 Grundlagen TPD

Das Prinzip der Thermodesorptionsmethode basiert darauf, eine mit Adsorbaten belegte Oberfläche linear zu heizen und gleichzeitig den Partialdruck des zu beobachtenden Adsorbates mitaufzuzeichnen. Das Adsorbat verlässt die Oberfläche bei einer spezifischen Desorptionstemperatur, welche Aussagen über die Aktivierungsenergie des Desorptionsprozesses liefert. Die Aufzeichnung des Partialdruckes als Funktion der Temperatur ergibt das Desorptionsspektrum. Die zu erhaltenden Informationen sind die Anzahl der unterschiedlichen Desorptionsphasen und die Population derselben, Aktivierungsenergien der Desorption und schließlich Aussagen zur Reaktionsordnung.

Die Thermodesorptionsexperimente wurden, wie oben beschrieben, in zwei Temperaturbereichen durchgeführt. Wesentliches Interesse galt dem Tieftemperaturbereich von 95 K bis 580 K, da außer der Wasserstoff- und Alkalisubmonolagendesorption mit Desorptionstemperaturen oberhalb von 580 K alle weiteren Desorptionen im Tieftemperaturbereich lagen. Die Regelung des linearen Temperaturanstiegs während eines TPD-Experimentes wurde in diesem Bereich durch einen PID-Regler (micro 96 der Firma newtronic) übernommen, wodurch eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der Heizrampe erreicht wurde. Für den oberen Temperaturbereich wurde durch ein LabVIEW-Programm eine Ausgabespannung generiert (die dem Heizverhalten des Kristalls durch ein Polynom 6. Grades angepasst war), welche den auf den Kristall einwirkenden Heizstrom im Bereich metallischer Leitfähigkeit des Kristalls steuerte.

Durch die spezielle Konstruktion des Tantalkristallhalters, welcher die Siliziumprobe mittels einer Klemmtechnik hielt, kam es im Laufe eines Probenlebens durch Materialermüdung zu einer Verschlechterung des Kontaktes zwischen Kristallhalter und Probe, was sich insbesondere im Tieftemperaturheizverhalten niederschlug. Durch den oben beschriebenen Einsatz eines PID-Reglers zur Temperaturkontrolle konnte dieser Effekt ausgeglichen werden. Auch war die Reproduzierbarkeit der Heizkurven für unterschiedliche Kristalle gegeben, was insofern von Bedeutung war, als dass die oben beschriebenen Verunreinigungen einen Probenwechsel nach spätestens zwei Wochen nötig machten.

Für das hier verwendete System soll angenommen werden, dass die Näherung einer unendlich hohen Pumpgeschwindigkeit gilt und somit die Desorptionsrate proportio-

2. Grundlagen

nal zur Veränderung des Druckes mit der Zeit ist. Die Desorptionsrate ergibt sich entsprechend einer Polanyi-Wigner-Gleichung nach:

$$N(t) = -d\sigma / dt = v_n \sigma^n \exp(-E / RT) \quad (2-1)$$

mit $N(t)$ der Desorptionsrate, σ der Bedeckung, v_n der Geschwindigkeitskonstante und E der Aktivierungsenergie. Der Temperaturverlauf wird angegeben mit $T=T_0+\beta t$, wobei β die Heizrate beschreibt.

Durch die Nullstelle der ersten Ableitung nach der Zeit erhält man das Maximum der Desorptionsrate, woraus sich folgende Ausdrücke für erste und zweite Reaktionsordnungen ergeben:

$$\begin{aligned} E / RT_p^2 &= (v_1 / \beta) \exp(-E / RT_p) \quad \text{für } n = 1 \\ \text{und} \\ E / RT_p^2 &= (2\sigma_p v_2 / \beta) \exp(-E / RT_p) \quad \text{für } n = 2 \\ &= \frac{\sigma_0 v_2}{\beta} \exp(-E / RT_p) \end{aligned} \quad (2-2)$$

Für den Ausdruck erster Ordnung kann man einer Herleitung Redheads [RED1962] folgend noch folgende Vereinfachung einführen:

$$E / RT_p = \ln \frac{v_1 T_p}{\beta} - 3.64 \quad (2-3)$$

Dieser Ausdruck zur Berechnung der Aktivierungsenergien wird in dieser Arbeit für die Auswertung aller TPD Spektren ohne Berücksichtigung der wirklichen Reaktionsordnung angewendet, wenn keine anderen Angaben bezüglich der Auswertungsmethode gemacht werden. Eine tabellarische Auflistung aller berechneten Aktivierungsenergien ist im Anhang aufgeführt.

Neben den Aktivierungsenergien sind auch die Besetzungen der unterschiedlichen Adsorbatphasen ein Aspekt von Interesse. Dazu werden Thermodesorptionsspektren als Funktion der Bedeckung aufgenommen und die Intensitäten der integrierten Desorptionssignale in Bezug gesetzt zur adsorbierten Menge. Liegt für ein System ein Sättigungsverhalten bezogen auf die Besetzung einer bestimmten Phase vor, kann man zunächst die Sättigungsbedeckung bestimmen. Darüber erhält man die Zuordnung der Signalintensität des integrierten Desorptionssignals zur Absolutkonzentration der desorbierenden Teilchenmenge. Weiterhin kann man für

2. Grundlagen

ein solches System über das Adsorptionsverhalten Aussagen zum Haftkoeffizienten machen (vgl. 3.2.2 im Experimentellen Teil). Sind zur Verdeutlichung der TPD-Kurvenform zusätzlich zu den originalen Messdaten Fits eingezeichnet, dann handelt es sich um Gaußfitfunktionen. Die Integration der TPD-Messdaten erfolgte durch numerische Integration der originalen Messdaten. Andere Verfahren der Auswertung oder Fitroutine sind explizit im Text erwähnt.

2.3 Grundlagen EELS

Die Reinheit der Siliziumoberfläche und die Adsorbatbedeckung vor und nach photochemischer Behandlung derselben wurden mittels hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) untersucht. Die Beschreibung der Grundlagen folgt in weiten Teilen der Herleitung von Ibach [IBA1982]. Zur Verfügung stand dazu ein am Fritz-Haber-Institut gebautes Spektrometer, welches schematisch dem Aufbau in Bild 3 entspricht. Das Spektrometer besteht aus zwei 150° -Halbkugelanalysatoren, welche den Monochromator und Analysator bilden. Die Elektronen werden aus einem Filament herausgelöst, durch Elektronenlinsen gebündelt und gegen eine Anode beschleunigt, bevor sie in den Monochromator eintreten. Es tritt ein Elektronenstrahl mit einer Energiebreite von 8 bis 10 meV aus dem Monochromator aus und wird von dort, je nach gewünschter Primärenergie des Elektronenstrahls, nochmals beschleunigt und auf die Probe gelenkt. Von der Probe werden elastisch und inelastisch gestreute Elektronen reflektiert, passieren den Analysator und werden mittels eines Channeltrons nachgewiesen.

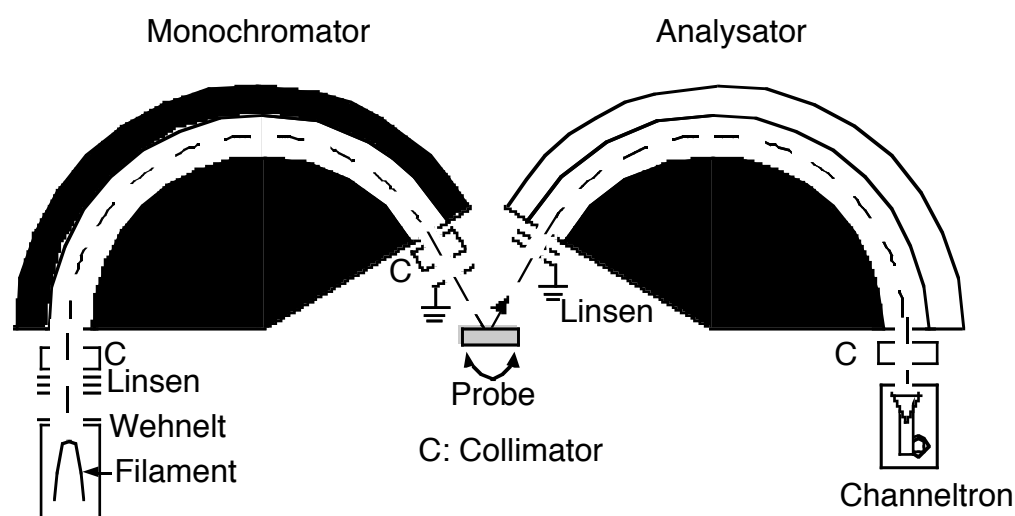


Bild 3 Schematische Darstellung des EELS

2. Grundlagen

Verwertbare Informationen liefern die inelastischen Streuprozesse. Dabei wird die inelastische Wechselwirkung eines Elektrons mit den Adsorbaten auf der Oberfläche prinzipiell auf drei verschiedene Mechanismen zurückgeführt: die Dipolstreuung, die Stoßstreuung und die resonante Wechselwirkung.

Der hier interessierende Mechanismus beruht auf dem Mechanismus der Dipolstreuung. Diese Wechselwirkung basiert auf langreichweitigen Dipolfeldern, die durch elementare Anregungen, wie z.B. elektronische Anregung, Plasmonen- und Schwingungsanregung, entstehen, wenn sich ein Elektron der Oberfläche nähert. Ein auf der Oberfläche adsorbiertes Teilchen sieht das Feld, welches das Elektron durch Ladungsumverteilung in der Oberfläche induziert. Diese Ladungsverschiebungen in der Oberfläche resultieren in einer Bildladung.

Das Elektron produziert durch die Wechselwirkung mit den Adsorbaten an der Oberfläche ein zeitabhängiges variierendes Feld und einen dynamischen Dipol.

Ein Aspekt der Dipolstreuung ist die Tatsache, dass Wechselwirkungen mit kleinen Impulsübertragungen favorisiert werden, d.h. eine Schwingungsmode verändert den Impuls des herannahenden Elektrons minimal, verglichen mit dessen ursprünglichem Impuls. Die inelastische Dipolstreuung erfolgt somit in der Weise, dass nachfolgend elastische Rückstreuung von der Oberfläche stattfindet und die Elektronen in spekularer Richtung zum Analysator fliegen. Weiterhin gilt für Dipolstreuung, dass nur Moden mit einem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche angeregt werden.

Ibach und Mills [IBA1982] beschreiben den inelastischen Streuprozess in der Form, dass ein monoenergetischer Elektronenstrahl mit Energie $E^{(i)}$ und Wellenvektor $\mathbf{k}^{(i)}$ von der Oberfläche, die Bragg-Bedingungen befolgend, elastisch gestreut wird. Die inelastischen Streuprozesse erzeugen Elektronen, die durch Impulsübertragung eine Abweichung von der ursprünglichen spekularen Streurichtung erfahren. Die Abweichung vom Streuwinkel wird bezeichnet mit $\Delta\theta$. Zwei Erhaltungssätze bestimmen die Richtung des inelastisch gestreuten Elektrons. Dies ist zum einen der Erhaltungssatz der Wellenvektoren, hier bezogen auf die parallele Komponente:

$$\mathbf{k}_{\parallel}^{(s)} = \mathbf{k}_{\parallel}^{(i)} \pm \mathbf{Q}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel} \quad (2-4)$$

mit \mathbf{G}_{\parallel} dem reziproken Gittervektor der Oberfläche, $\mathbf{k}_{\parallel}^{(i)}$ und $\mathbf{k}_{\parallel}^{(s)}$ den Projektionen der Wellenvektoren des einfallenden und gestreuten Elektrons und \mathbf{Q}_{\parallel} dem Wellenvektor der erzeugten Schwingung. Zum anderen gilt der Energieerhaltungssatz:

2. Grundlagen

$$E^{(s)} = E^{(i)} \pm \hbar\omega(Q_{||}) \quad (2-5)$$

mit $E^{(s)}$ und $E^{(i)}$ der Energie des einfallenden bzw. gestreuten Elektrons. Aus der Richtung und Energie des gestreuten Elektrons kann somit auf die Gitterschwingung geschlossen werden, die in diesen Streuprozess involviert war. $Q_{||}$ kann seinen Ursprung in Oberflächenresonanzen oder weiteren Quellen haben. Als Vereinfachung kann angesehen werden, dass alle Anregungen, die durch einen bestimmten $Q_{||}$ -Wellenvektor verursacht sind, die Elektronen in die gleiche Richtung streuen. Ein Scan unter festen geometrischen Bedingungen zeigt somit die Verlustpeaks für einen bestimmten Wert von $Q_{||}$. Für die Berechnung der Richtung des gestreuten Elektrons ist $\hbar\omega(Q_{||})$ mit Werten im Bereich von meV zu vernachlässigen im Vergleich zu den Energien der einfallenden und gestreuten Elektronen. Damit ist die Richtung des gestreuten Elektrons bestimmt durch den Wellenvektor der erzeugten Gitterschwingung, ist aber unabhängig von der Frequenz der Gitterschwingung.

Wenn man die Winkelverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen betrachtet, erkennt man im Bereich kleiner Winkelabweichungen $\Delta\theta$ eine erhöhte Intensität. Mit ω_0 als Frequenz der Gitterschwingung wird die Winkelabweichung von der spekularen Geometrie folgendermassen beschrieben: $\Delta\theta_E = \hbar\omega_0/2E^{(i)}$ mit $E^{(i)}$ der Energie des einfallenden Strahls.

Adsorbate

Entsprechend der Herleitung von Ibach und Mills [IBA1982] für die inelastische Streuung eines Elektrons an einer Adsorbatmode gilt entsprechend dem oben gesagten, dass für den Streuprozess der oszillierende Teil des elektrischen Dipolmomentes p verantwortlich ist:

$$p = \sum_l eZ_l u_l . \quad (2-6)$$

Dabei ist u_l die Schwingungsamplitude und l bezeichnet das l -te Atom. Der Wirkungsquerschnitt für die inelastische Streuung hängt von p ab, d. h. dem Teil des elektrischen Dipolmomentes, welche mit ω_0 , der für den Streuprozess verantwortlichen Normalmode, oszilliert. Dieses Bild kann auch auf andere Wechselwirkungen übertragen werden. Die Wechselwirkung des Elektrons über oszillierende elektrische Dipolmomente kann sich auch auf elektronische Anregungen von freien Ladungsträgern oder Interbandübergänge beziehen. So ist z. B. ein elektrisches Dipolmoment,

2. Grundlagen

bezogen auf eine elektronische Anregung, im Vergleich zur bisherigen Betrachtung der Schwingungsanregung, in der Form $e\langle\psi_c|\mathbf{x}|\psi_v\rangle$ gegeben. Dabei beschreiben ψ_c und ψ_v die Wellenfunktionen des Leitungsbandes beziehungsweise des Valenzbandes. Die Schwingungsfrequenz ist durch $(E_c - E_v)/\hbar$ gegeben.

Betrachtung eines realen Systems

Die Ladungsdichte eines Systems im Grundzustand ist gegeben durch $\rho_0(\mathbf{x})$. Durch Störung des Systems ergibt sich $\rho_0(\mathbf{x}) + \rho_1(\mathbf{x}, t)$, wobei $\rho_1(\mathbf{x}, t)$ die Ladungsdichtefluktuationsfunktion ist, welche in Bezug steht zur dielektrischen Funktion des Kristalls. Wenn ein Elektron sich senkrecht der Oberfläche annähert, dann sieht es das Potential

$$\varphi(\mathbf{x}, t) = e \int_{z' < 0} \frac{d^3 x' \rho_1(\mathbf{x}', t)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}, \quad (2-7)$$

wobei gilt:

$$\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} = 2\pi \int \frac{d^2 Q_{\parallel}}{Q_{\parallel}} e^{iQ_{\parallel} \cdot x_{\parallel}} e^{-Q_{\parallel} |z - z'|}. \quad (2-8)$$

Das elektrostatische Potential $\varphi_1(\mathbf{x}, t)$ außerhalb des Kristalls ergibt sich aus dem Produkt von (2-8) mit einem die Fluktuation der Ladung beschreibenden Ausdruck:

$$\varphi_1(\mathbf{x}, t) = 2\pi e \int \frac{d^2 Q_{\parallel}}{Q_{\parallel}} e^{iQ_{\parallel} \cdot x_{\parallel}} \int_{z' < 0} \rho_1(Q_{\parallel} z; t) e^{+Q_{\parallel} z} dz'. \quad (2-9)$$

Dabei beschreibt ρ_1 die Amplitude der Ladungsfluktuation. Das elektrostatische Potential $\varphi_1(\mathbf{x}, t)$ dient als Grundlage zur Berechnung des Streuquerschnitts.

Wiederum gilt, dass die Wahrscheinlichkeit für ein ankommendes Elektron mit Wellenvektor $\mathbf{k}^{(i)}$, in den Zustand $\mathbf{k}^{(s)}$ gestreut zu werden, gegeben ist über die Beziehung $Q_{\parallel} = \mathbf{k}^{(i)} - \mathbf{k}^{(s)}$, bezogen auf das elektrostatische Potential $\varphi_1(\mathbf{x}, t)$. Für Komponenten des Wellenvektors parallel zur Oberfläche gilt der Erhaltungssatz der Energie wie oben beschrieben. Das bedeutet, der Wellenvektortransfer Q_{\parallel} , den das gestreute Elektron bei einem Energieverlust $\hbar\omega$ erleidet, erzeugt einen unzweifelhaft bestimmten Streuwinkel.

Streugeometrie

Die Betrachtung der senkrechten Komponente der Wellenvektoren im Streuprozess liefert die durch die Streuung verursachte Winkelabweichung von der spekularen Richtung:

2. Grundlagen

$$M(I \rightarrow S) = \int_0^\infty dz \exp[-(Q_{||} + ik_{\perp}^{(i)} + ik_{\perp}^{(s)})z] \quad (2-10)$$

$$= (Q_{||} + ik_{\perp}^{(i)} + ik_{\perp}^{(s)})^{-1}.$$

Dabei beschreibt $Q_{||}$ die Wellenvektoränderung im Verlauf des Streuprozesses. Die Größen $ik_{\perp}^{(i)}$ und $ik_{\perp}^{(s)}$ sind die senkrechten Komponenten der Wellenvektoren des einfallenden und gestreuten Elektrons. Sind beide positiv, ist der Streuprozess mit einem großen Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche verbunden. Für die Streuung mit kleinem Streuwinkel geht die Differenz $ik_{\perp}^{(i)} - ik_{\perp}^{(s)}$ gegen 0 ($ik_{\perp}^{(s)}$ und $ik_{\perp}^{(i)}$ sind in der Größenordnung von 10^8 cm^{-1} und $Q_{||} \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$). Das heißt für Prozesse mit kleinem Impulsübertrag, wie es im Falle der Dipolstreuung gilt, entstehen für die inelastisch gestreuten Elektronen nur kleine Winkelabweichungen.

Streueffizienz

Die Streueffizienz S ist pro Winkereinheit $d\Omega(\hat{k}_s)$ und pro Energieeinheit $d\hbar\omega$ angegeben:

$$\frac{d^2 S}{d\Omega(\hat{k}_s) d\hbar\omega} = \frac{m^2 e^2 v_{\perp}^2}{2\pi^2 \hbar^5 \cos\theta_{(i)}} \left(\frac{k_{(s)}}{k_{(i)}} \right) \frac{P(Q_{||}, \omega)}{Q_{||}^2} \cdot \frac{|v_{\perp} Q_{||} (R_s + R_i) + i(R_i - R_s)(\omega - v_{||} \cdot Q_{||})|^2}{[v_{\perp}^2 Q_{||}^2 + (\omega - v_{||} \cdot Q_{||})^2]^2} \quad (2-11)$$

Dabei ist $\theta_{(i)}$ der Einfallswinkel, $\mathbf{k}_{(i)}$ und $\mathbf{k}_{(s)}$ sind die Wellenvektoren und v_{\perp} ist die Geschwindigkeit des auftreffenden Elektrons in bezug auf die Oberflächennormale.

Der Ausdruck $P(Q_{||}, \omega)$ enthält mit $\rho_1(\mathbf{x}_{||}, z, t)$ die Amplitude der Ladungsfluktuation.

R_i und R_s beschreiben die Amplituden für spekulare Reflektion des einfallenden und gestreuten Elektrons von der Oberfläche. Die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen ist $|R_i|^2$. Der etwas kompliziertere letzte Term in der Beschreibung der Streueffizienz beschreibt die inelastische Streuintensität. Dieser Term beinhaltet die Amplituden R_i und R_s und nicht die Intensitäten $|R_i|^2$ und $|R_s|^2$, um Interferenzverhalten des einfallenden Strahls mit dem gestreuten Strahl mit zu berücksichtigen. R_i und R_s sind komplex mit einer Amplitude und einer Phase, wobei durch Messung der Intensitäten, wie z.B. mit LEED, nur die Quadrate zugänglich sind und die Phaseninformation dort verloren geht. Für kleine Winkelabweichungen können $R_i \approx R_s$ gleichgesetzt werden und man erhält für die Streueffizienz folgenden Ausdruck:

2. Grundlagen

$$\frac{d^2 S}{d\Omega(\hat{k}_s) d\hbar\omega} = \frac{2m^2 e^2 v_{\perp}^4}{\pi \hbar^5 \cos\theta_i} \left(\frac{k_s}{k_i} \right) \frac{|R_i|^2 P(Q_{\parallel}, \omega)}{[v_{\perp}^2 Q_{\parallel}^2 + (\omega - v_{\parallel} \cdot Q_{\parallel})^2]^2} . \quad (2-12)$$

Dabei sind außer $P(Q_{\parallel}, \omega)$ alle Größen bestimmt.

Bestimmung von $P(Q_{\parallel}, \omega)$:

Die Ladungsfluktuationen, die $\rho_1(\mathbf{x}, t)$ verursachen, produzieren zugleich notwendigerweise ein elektrisches Feld $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$. Dieses kann zur dielektrischen Antwortfunktion des Substrates korreliert werden.

Damit ist $P(Q_{\parallel}, \omega)$ die Brücke zur dielektrischen Funktion.

Bezogen auf ein Zwei-Schichten-System gilt der Zusammenhang:

$$P(Q_{\parallel}, \omega) = \frac{2\hbar Q_{\parallel}}{\pi} [1 + n(\omega)] \operatorname{Im} \left\{ \frac{-1}{\tilde{\epsilon}(Q_{\parallel}, \omega) + 1} \right\} \quad (2-13)$$

Mit $\tilde{\epsilon}$:

$$\tilde{\epsilon}(Q_{\parallel}, \omega) = \epsilon_s(\omega) \left[\frac{1 + \Delta(\omega) \exp(-2Q_{\parallel} d)}{1 - \Delta(\omega) \exp(-2Q_{\parallel} d)} \right] \quad (2-14)$$

mit $\Delta(\omega) = [\epsilon_b(\omega) - \epsilon_s(\omega)] / [\epsilon_s(\omega) + \epsilon_b(\omega)]$ und $n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$. Dabei ist $\epsilon_b \omega$ die dielektrische Konstante des Kristallgitters und $\epsilon_s \omega$ die dielektrische Konstante der Oberfläche. Mit $v < 1$, d. h. einer sehr kleinen Winkelabweichung von der spekularen Geometrie für das gestreute Elektron und $v_E = \hbar\omega/2E_i$ der Winkelabweichung für den spezifischen Verlust bei $\hbar\omega$, sieht die Streueffizienz dann so aus:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 S}{d\Omega(\hat{k}_s) d\hbar\omega} &= \frac{2|R_i|^2}{\pi^2 a_0 k_i E_i \cos\theta_i} (1 - 2\vartheta_E)^{1/2} \\ &\cdot \frac{[(\vartheta_E \sin\theta_i - \vartheta \cos\theta_i \cos\varphi)^2 + \vartheta^2 \sin^2\varphi]^{1/2}}{[\vartheta^2 + \vartheta_E^2]^2} \\ &\cdot [1 + n(\omega)] \operatorname{Im} \left\{ \frac{-1}{1 + \tilde{\epsilon}(Q_{\parallel}, \omega)} \right\} . \end{aligned} \quad (2-15)$$

Mit einer weiteren Vereinfachung $Q_{\parallel} d \ll 1$ (mit d der Adsorbatschichtdicke), was für $v \cong v_E$ erfüllt ist, spaltet sich die Streueffizienz in einen Ausdruck mit zwei Termen. Der eine beschreibt den Streuprozess im Limit $d \rightarrow 0$, d.h. mit Adsorbatschichtdicken gleich null, also für Streuung an den Fluktuationen des elektrischen Feldes produ-

2. Grundlagen

ziert vom Substrat. Der andere Grenzfall beschreibt die Streuung an elektrischen Feldfluktuationen der Adsorbatschichten:

$$\frac{d^2S}{d\Omega(\hat{k}_s)d\hbar\omega} = \frac{d^2S_b}{d\Omega(\hat{k}_s)d\hbar\omega} + \frac{d^2S_s}{d\Omega(\hat{k}_s)d\hbar\omega} \quad (2-16)$$

Dabei zeigt sich, ohne auf die Formeln im einzelnen einzugehen, eine Abhängigkeit der Streueffizienz von $\varepsilon_s(\omega)$ aber auch von $\varepsilon_b(\omega)$, was bedeutet, dass die Fluktuationen innerhalb der Adsorbatschicht auch Fluktuationen des elektrischen Feldes innerhalb des Substrates induzieren, was wiederum zur Folge hat, dass ein sich näherndes Elektron sowohl das elektrische Feld innerhalb des Substrates, als auch das der Oberfläche sieht.

Die Intensität der Verlustpeaks für den Fall der Dipolstreuung

Zunächst wird der Streuwinkel in einen sogenannten reduzierten Streuwinkel der Form $\hat{\vartheta} = \vartheta/\vartheta_E$ überführt, was den Vorteil hat, dass die Abweichung von der Streu-richtung im Falle inelastischer Streuprozesse sich in Einheiten $d\Omega(\hat{k}_s) = \vartheta d\vartheta d\varphi$ auf die Abweichung in alle Raumrichtungen um den elastischen Strahl bezieht, so dass die Fähigkeit des Analysators, Verlustelektronen aufzufangen im Winkelbereich $0 \leq \vartheta \leq \vartheta_c$, über eine Funktion $F_b(\hat{\vartheta}_c)$ beschrieben werden kann.

Es gibt zwei Grenzfälle bezogen auf den Spektrometerakzeptanzwinkel. Dies ist zum einen der Fall des ausreichend großen Akzeptanzwinkels und zum anderen der Fall des zu kleinen, der hier nicht interessieren soll.

Damit erhält man dann folgenden Ausdruck für die Streueffizienz

$$\frac{dS_b^{(\infty)}}{d\hbar\omega} = \frac{2|R_i|^2(1-2\vartheta_E)^{1/2}}{a_0k_i \cos\theta_i} \frac{1+n(\omega)}{\hbar\omega} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{1+\varepsilon_b(\omega)} \right\} \quad (2-17)$$

Mit $\hbar\omega \ll 2 E_F$, was ja im Falle der Dipolstreuung dem Normalfall entspricht, wird $(1-2\vartheta_E)^{1/2}$ angenähert durch eins. Somit wird k_i ein Faktor, der die Intensität des Verlustpeaks bestimmt. Die Reflektivität $|R_i|^2$ ist ein weiterer wichtiger Faktor, weil durch diesen die absolute Intensität eines Verlustpeaks gegeben ist. Im Bereich der Oberflächenverluste ist die Reflektivität hoch. Weiterhin hängt die inelastische Intensität von den dielektrischen Eigenschaften des Substrates ab, so dass prinzipiell die dielektrische Funktion $\varepsilon_b(\omega)$ aus $\text{Im}\{-1/(\varepsilon_b(\omega)+1)\}$ über die Kramers-Kronig-Analyse erhalten werden kann. Mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relationen kann man den Realteil einer Antwortfunktion bestimmen, wenn der komplexe Teil bekannt ist.

2. Grundlagen

Ein Energiebereich von besonderem Interesse ist dabei der Infrarot-Bereich. Halbleiter zeigen in diesem Bereich durch freie Ladungsträger hervorgerufene Plasmonenschwingungen. Es gilt also für Metalle und dotierte Halbleiter, dass freie Ladungsträger einen Beitrag zur Verlustfunktion $\text{Im}\{-1/(\varepsilon_b(\omega)+1)\}$ leisten können, welcher sich als zusätzliches Hintergrundsignal als Funktion der Frequenz bemerkbar macht.

Beitrag der freien Ladungsträger zur Verlustfunktion

Für Metalle und dotierte Halbleiter ergibt sich die elektronische Struktur des Substrates aus Beiträgen positiver Ionenrümpfe ε_∞ und einem aus der Drude Theorie resultierenden Beitrag der freien Ladungsträgerkonzentration.

$$\varepsilon_b(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + [i/\tau(\omega)])} \equiv \varepsilon_\infty + \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega} \quad (2-18)$$

Dabei ist $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m^*$ die Plasmafrequenz (für Silizium ~16 eV und für Kalium ~4.29 eV [KIT1999]), verursacht durch die Ladungsträger, resultierend aus der Theorie des freien Elektronengases. $\tau(\omega)$ ist die frequenzabhängige Relaxationszeit und m^* ist die effektive Masse des betrachteten Ladungsträgers. Die dielektrische Konstante ε_∞ ist reell, d. h. positiv und größer null, was bedeutet, dass die Ladungsträger sich ungedämpft bewegen können. Mit $\varepsilon_b(\omega)$ als Funktion der frequenzabhängigen Leitfähigkeit wird die Verlustfunktion $\text{Im}\{-1/1+\varepsilon_b(\omega)\}$ zu:

$$\text{Im}\left\{\frac{-1}{1+\varepsilon_b(\omega)}\right\} = \frac{\omega\omega_{sp}^2}{(1+\varepsilon_\infty)\tau(\omega)} \left[(\omega_{sp}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2/\tau^2(\omega) \right]^{-1} \quad (2-19)$$

Dabei ist $\omega_{sp} = \omega_p / (1 + \varepsilon_\infty)^{1/2}$ die Frequenz des Oberflächenplasmons. Die Verlustfunktion beschreibt also inelastische Streuprozesse an Oberflächenplasmonen mit $\tau(\omega)$ als Relaxationszeit und der Oberflächenplasmonenfrequenz ω_{sp} . Für Metalle liegt die Gitter-Plasmonenfrequenz bei 10 bis 15 eV. Für Anregungen im IR gilt $\omega \ll \omega_{sp}$, so dass die Verlustfunktion in folgenden Ausdruck übergeht:

$$\text{Im}\left\{\frac{-1}{1+\varepsilon_b(\omega)}\right\} = \frac{\omega}{\omega_p^2} \frac{1}{\tau(\omega)} \equiv \frac{\omega}{4\pi\sigma_R(\omega)} \quad (2-20)$$

mit $\sigma_R(\omega)$ dem Realteil der frequenzabhängigen Leitfähigkeit. Da die Leitfähigkeit von Metallen umgekehrt proportional zur Temperatur ist, ist das Hintergrundsignal im EELS proportional zur Temperatur. So kann man aus Verlustpeaks dielektrische Eigenschaften des entsprechenden Metalls im Infraroten erkennen.

2. Grundlagen

Für genügend große Akzeptanzwinkel des Spektrometers kann die Verlustfunktion $\text{Im}\{-1/(1+\varepsilon_b(\omega))\}$ sehr genau bestimmt werden. Damit hat man auch den Wert für die frequenzabhängige Leitfähigkeit $\sigma_R(\omega)$. Mit EELS hat man Zugang zu $1-R(\omega)$. Mit $R(\omega)$ nahe eins gilt die Beziehung:

$$\text{Im}\left\{\frac{-1}{1+\varepsilon_b(\omega)}\right\} = \frac{1}{2} \text{Im}[1-R(\omega)] \quad (2-21)$$

Für die Streuung an freien Ladungsträgern im Falle der Halbleiter gilt ebenfalls Gleichung (2-18). Allerdings liegt die Plasmonenfrequenz typischerweise im Infrarot, da die Ladungsträgerkonzentration in Halbleitern ungefähr vier Größenordnungen kleiner ist als in Metallen. Weiterhin ist die effektive Masse m^* für Halbleiter viel kleiner als in Metallen. Die geringe Anzahl freier Ladungsträger und der große Wert von ε_∞ sorgen für eine Verschiebung der Oberflächenplasmonenfrequenz ω_{sp} ins Infrarot. Gleichzeitig kann die Ladungsträgermobilität $\mu = e\tau(0)/m^*$ um zwei Größenordnungen größer sein, da die Zeit $\tau(0)$ zwischen den Kollisionen in Halbleitern viel größer ist und die effektive Masse m^* , wie oben erwähnt, kleiner als in Metallen. Für Halbleiter hat die Verlustfunktion ein Maximum bei der Oberflächenplasmonenfrequenz $\omega_{sp}^2 = 4\pi ne^2 / m^*(1+\varepsilon_\infty)$. Dabei ist für kleinere Ladungsträgerkonzentrationen die Verlustfunktion breit, da die Relaxationsrate τ^{-1} im Vergleich zur Plasmafrequenz ω_p nicht mehr klein ist. Unter der Voraussetzung $\omega_{sp}\tau \gg 1$ kann die Verlustfunktion als eine Delta-Funktion angegeben werden:

$$\frac{1}{\hbar\omega} \text{Im}\left\{\frac{-1}{1+\varepsilon_b(\omega)}\right\} \cong \frac{\pi}{2(1+\varepsilon_\infty)} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{sp}) \quad (2-22)$$

Das heißt, das Integral über die Funktion ergibt den Funktionswert an der Stelle ω_{sp} .

$S_b^{(\text{tot})}$ ist die integrierte Intensität des Oberflächenplasmonenpeaks. Für Verluste mit kleiner Winkelabweichung von der spekularen Geometrie und kleine Ladungsträgerkonzentrationen erhält man dann:

$$\begin{aligned} \frac{S_b^{(\text{tot})}}{|R_i|^2} &= \frac{2}{\pi} \frac{1}{a_0 k_i \cos\theta_i} \frac{F_b(\hat{\theta}_c)}{(1+\varepsilon_\infty)} \\ &= \frac{\pi}{a_0 k_i \cos\theta_i} \frac{1}{(1+\varepsilon_\infty)} \end{aligned} \quad (2-23)$$

Die Verlustfunktion eines Halbleiters wird für kleine Ladungsträgerdichten breit. Das führt dazu, dass auch die Energieverteilung der die Oberfläche verlassenden Elektro-

2. Grundlagen

nen breiter ist als die der auftreffenden. Man erhält also eine zusätzliche Verbreiterung des gestreuten Elektronenstrahls durch inelastische Streuung an freien Ladungsträgern. Die Anzahl freier Ladungsträger in Abhängigkeit von der Dotierung eines Halbleiters oder von der Temperatur kann somit eine Verbreiterung der Energieverteilung gestreuter Elektronen verursachen. Daraus kann geschlossen werden, dass Veränderungen in der Peakbreite eines EELS-Signals, induziert durch die Modifikation der elektronischen Struktur des Substrates, prinzipiell Rückschlüsse auf die Ladungsträgerkonzentration der Oberfläche zulassen. Dieser Überlegung wurde speziell bei der Betrachtung der mit Cäsium bedeckten Oberfläche nachgegangen (vgl. Abschnitt 3).

Interbandübergänge

Übergänge zwischen Valenzband und Leitungsband in Halbleitern liefern einen wesentlichen Beitrag zur Verlustfunktion. Zusätzlich können auch noch Übergänge zwischen Oberflächenzuständen auftreten. Die Si(111)-(2x1)-Oberfläche zeigt beispielsweise Interbandübergänge bei ~3.8 eV und ~5.5 eV und einen weiteren starken Verlustpeak bei 500 meV, der durch Übergänge zwischen Oberflächenbändern entsteht. Für die Si(111)-(7x7)-Rekonstruktion zeigt sich ein kontinuierliches Hintergrundsignal im Bereich kleiner Energien, welches durch eine große Anzahl an der Oberfläche vorhandener Subbänder erklärt wird. Diese Oberfläche zeigt ein zweidimensionales metallisches Band, welches nach Belegung der Oberfläche mit Wasserstoff verschwindet.

Oberflächenverluste

Der Aspekt der Oberflächenverluste wird ebenfalls in Hinsicht auf die Koadsorption von Cäsium auf der Siliziumoberfläche im Sinne der Oberflächenplasmonenverschiebung (vgl. 3.5.2), welche für das Cs/Si(100)-(2x1):H-System mit steigender Cäsiumschichtdicke beobachtet werden kann, betrachtet. Das Verlustspektrum, bezogen auf eine sehr dünne Adsorbatschicht, ist proportional zu

$$I_{inel} \sim \frac{\varepsilon_b^2}{(\varepsilon_b + 1)^2} \operatorname{Im} \frac{-1}{\varepsilon_s(\omega)} + \frac{1}{(\varepsilon_b + 1)^2} \operatorname{Im} \varepsilon_s(\omega) \quad (2-24)$$

Dabei ist ε_b die Dielektrizitätskonstante des Gitters, welche reell und frequenzunabhängig ist. Pole in der Dispersionsrelation setzen bei den Frequenzen der longitudinalen und transversalen Gittermoden des Substrates auf.

Für ein dielektrisches Medium mit einer reellen dielektrischen Funktion $\varepsilon_b(\omega)$ erhält man die Eigenmoden durch $\operatorname{div} \mathbf{P} = 0$ oder $\operatorname{curl} \mathbf{P} = 0$, mit \mathbf{P} der Polarisation. Das führt

2. Grundlagen

zu transversalen und longitudinalen Wellen für das Gitter. Bezogen auf die Oberfläche muss entsprechend gelten, dass die Bedingungen $\text{div}\mathbf{P}=\text{curl}\mathbf{P}=0$ und $\text{div}\mathbf{E}=\text{curl}\mathbf{E}=0$ erfüllt sind. Es gilt dann folgende Beziehung:

$$\frac{\varepsilon_s(\omega) - 1}{\varepsilon_s(\omega) + 1} \frac{\varepsilon_s(\omega) - \varepsilon_b}{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_b} = e^{-2Q_{||}d} \quad (2-25)$$

Daraus ergibt sich die Dispersionsrelation mit einer Polstelle entsprechend eines Adsorbat-Substratsystems. Für $Q_{||}d \gg 1$ wird $\varepsilon_s(\omega) = -\varepsilon_b$. Für $Q_{||}d \ll 1$ ergibt die Oberflächen dispersion die Frequenzen ω_L und ω_T des Substrates. Diese Oberflächenverluste werden kleiner mit sinkender Adsorbatschichtdicke. Entfernt man sich von der spekularen Streugeometrie, verringert sich die Intensität der Oberflächenverluste langsamer als die der Gitterverluste. Der ω_T -Zweig repräsentiert eine Polarisation der Adsorbatschicht parallel zur Oberfläche, der ω_L -Zweig eine Polarisation senkrecht zur Oberfläche. Für den hier betrachteten Halbleiter Silizium ist nur ω_L wichtig. Für $|\varepsilon_b| \gg 1$ reduziert sich die Verlustfunktion

$$\text{Im} \frac{-1}{\varepsilon_s(\omega)} \frac{\varepsilon_b^2(\omega) - \varepsilon_s^2(\omega)}{[\varepsilon_b(\omega) + 1]^2} \quad (2-26)$$

zu $\text{Im}[-1/\varepsilon_s(\omega)]$. Auch der Oberflächenzweig ω_L degeneriert mit der transversalen Gitterfrequenz ω_T .

2.4 Grundlagen ToF

Die während eines Photodesorptionsprozesses desorbierenden Teilchen können in einem Flugzeitexperiment massenselektiv und geschwindigkeitsselektiv detektiert werden. Dabei wurde in dieser Arbeit mit Lichtpulsen mit einem Einfallswinkel von 45° zur Oberflächennormale gearbeitet. Die Wellenlänge der in einem Excimerlaser generierten Strahlung betrug 193 nm (6.4 eV) bei einer Pulsdauer im ~ 5 ns-Bereich. Die Position des Massenspektrometers lag in der Normalenrichtung der Oberfläche. Die unverstärkten QMS-Pulse wurden in einen Stanford Research Systems SR430-Multichannel-Scaler geleitet. Dieser Multichannel-Scaler hat 1024 Kanäle mit einstellbarer Breite, wobei eine Breite von 640 ns oder 1.28 μ s gewählt wurde. Der Laserstrahl war unfocussiert auf die Probe gerichtet und füllte ca. 80% der Probefläche aus. Die Lichtintensität lag im Bereich 2 bis 15 mJ/cm² und die Repetitionsrate betrug 6 Hz, wobei der beobachtbare Anstieg der Probentemperatur nie grösser war als 3 K. Eine quantitative Auswertung der ToF-Intensitäten war nicht

2. Grundlagen

sinnvoll, da eine Reproduzierbarkeit derselben mit ausreichend kleinem Fehler nicht möglich war, da für das Si(100)-(2x1)/NO-System die oben beschriebenen Veränderungen der Probenoberfläche signifikant waren und für die Cs/Si(100)-(2x1):H/NO Oberfläche die Neupräparation des Systems nach der photochemischen Reaktion eine erneute Wasserstoffbedeckung, Cäsiumbedeckung und NO-Bedeckung erforderte und keine reproduzierbaren Ergebnisse bezogen auf die ToF-Intensitäten lieferte.

So konzentriert sich die Auswertung der ToF-Spektren auf die Bestimmung der Translationsenergien photodesorbierender Teilchen. Postdesorptions-Kollisionseffekte werden generell durch kleine Lichtintensitäten gering gehalten, d. h. sie sind für eine Desorption von weniger als 0.1 ML/Puls zu vernachlässigen.

Thermisch desorbierende Spezies (ohne Aktivierungsbarriere für den Desorptionsprozess) zeigen eine der Geschwindigkeitsverteilung zuzuordnende Temperatur, die ähnlich der Temperatur des Substrates ist. Photochemisch erhält man hoch angeregte Spezies mit $\langle E_{trans} \rangle > 50 \text{ meV}$, deren Energieverteilung unabhängig vom absorbierten Photonenfluss ist.

Direkter gegen indirekten Desorptionsmechanismus

Sichtbares und UV-Licht koppeln nicht direkt mit Schwingungsfreiheitsgraden, d. h. das absorbierende System wird durch UV-Bestrahlung elektronisch angeregt über einen indirekten, substratgestützten Mechanismus. Dieser kann Elektronen, Löcher oder Excitonen erzeugen, welche zur Oberfläche wandern und diese erreichen, wenn die mittleren freien Weglängen ausreichend sind. Im Falle eines Halbleiters entstehen für Anregungsenergien, die größer sind als die Bandlücke, Elektronen/Loch-Paare.

Allgemein sind direkte von indirekten Mechanismen zu unterscheiden durch:

- Photonen-Energie-Abhängigkeit der Photodesorptionsausbeute, die entweder der Substratabsorption entspricht oder der Absorption des Adsorbats in der Gasphase,
- Polarisations und Einfallswinkelmessungen und
- der indirekte Mechanismus ist unabhängig von der Photonenenergie. Der direkte Mechanismus hat eine Erinnerung an die Energie des einfallenden Photons. Im Falle des indirekten Mechanismus wird durch Elektron-Phonon-Streuung eine breite Energieverteilung der Ladungsträger verursacht. Man erhält photoangeregte und zum Teil thermalisierte Ladungsträger. Das heißt, die Photochemie findet statt, wenn die Ladungsträgerenergien resonant mit der elektronischen Adsorbat-Substrat-Struktur sind.

2. Grundlagen

Translationsenergie

Das experimentell mittels eines QMS gemessene ToF-Signal $S(t)$ entspricht einer Teilchendichte im Ortsraum, was nicht gleichbedeutend ist mit einer Flugzeitverteilung. Die ToF-Verteilung ist durch den Fluss $I(t)$ gegeben. Die ToF-Geschwindigkeitsverteilung $P_v(v)$ steht über folgenden Ausdruck zu der Fluß- bzw. Dichteverteilung in Beziehung:

$$P_v(v) = \frac{t^2}{r} I(t) \propto \frac{1}{v} S(t), \quad (2-27)$$

wobei r den Abstand zwischen Quelle und Detektor beschreibt. Diesem entspricht eine Verteilung bezüglich der Translationsenergien nach folgendem Ausdruck:

$$P_E = (E_t) = \frac{t^3}{m} I(t) \propto \frac{1}{E_t} S(t) . \quad (2-28)$$

Die hier vorgestellte Berechnung der Translationsenergien folgt einer Darstellung von Zimmerman und Ho [ZIM1995]. Die Translationsenergie wird oft angegeben in $\langle E_{\text{trans}} \rangle$, einer gemittelten Translationsenergie, zusammen mit einer reduzierten Breite w .

Diese Größen erhält man aus der Signalintensität $S(t)$ durch numerische Integration unter Einführung der Momente der normalisierten Geschwindigkeitsverteilung:

$$M_n = \int v^n P_v(v) dv = \frac{r^n \int t^{-(n+1)} S(t) dt}{\int t^{-1} S(t) dt} . \quad (2-29)$$

Damit wird die gemittelte Translationsenergie zu

$$\langle E_t \rangle = \int_0^\infty E_t P_v(v) dv = \frac{1}{2} m M_2 . \quad (2-30)$$

Mit der gemittelten Geschwindigkeit $\langle v \rangle = M_1$ erhält man:

$$1 + \frac{w^2}{2} = \frac{\langle E_t^2 \rangle}{\langle E_t \rangle^2} = \frac{M_4}{(M_2)^2} . \quad (2-31)$$

Die Geschwindigkeitsverteilungen bzw. die ToF-Spektren unterscheiden sich im präexponentiellen Faktor um ein v , je nachdem, ob sie sich auf eine Dichte oder ei-

2. Grundlagen

nen Teilchenfluss beziehen. In Abhängigkeit von der Teilchenquelle kann allerdings auch ein zusätzliches v auftreten. So ist die Dichteverteilung eines Gases im thermischen Gleichgewicht nach Maxwell-Boltzmann wie folgt gegeben:

$$P_v(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT} \right) dv \quad (2-32)$$

$$P_E(E_t)dE_t = \frac{2}{\sqrt{\pi kT}} \left(\frac{E_t}{kT} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{-E_t}{kT} \right) dE_t \quad (2-33)$$

Diese wird auch als v^2 -Maxwell-Boltzmann-Verteilung bezeichnet.

Wenn die detektierten Teilchen eine zusätzliche Komponente v in Richtung Massenspektrometer aufweisen, z. B. durch einen gerichteten Teilchenstrahl, erhält die Geschwindigkeitsverteilung im Detektor eine weitere Komponente von v im präexponentiellen Teil:

$$P_v(v)dv = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 v^3 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT} \right) dv \quad (2-34)$$

bzw.

$$P_E(E_t)dE_t = \frac{E_t}{(kT)^2} \exp\left(\frac{-E_t}{kT} \right) dE_t \quad (2-35)$$

Diese Verteilung ist die flußgewichtete Maxwell-Boltzmann-Verteilung, bzw. die v^3 -Maxwell-Verteilung.

Die Dichte v^2 -Maxwell-Boltzmann-Verteilung ist charakterisiert durch eine Translationsenergie von $1.5 kT$ und eine Breite von $w=1.155$, während die flußgewichtete v^3 -Maxwell-Boltzmann-Verteilung eine mittlere $\langle E_{\text{trans}} \rangle$ von $2 kT$ und eine Breite von $w=1$ hat.

Eine thermische Desorption von einer Oberfläche mit translationsenergieunabhängigen Haftkoeffizienten resultiert in einer flußgewichteten Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Die gemittelten Translationsenergien für photodesorbierende Teilchen werden in Einheiten $\langle E_{\text{trans}} \rangle / 2k$ angegeben, welches sich für die flußgewichtete Maxwell-Boltzmann-Verteilung zur Translationstemperatur reduziert.

2. Grundlagen

Für Photodesorption ist die Unterscheidung in fluss- oder dichtegewichtete Verteilung in der Regel nicht notwendig.

Ein empirischer, oft benutzter Ausdruck ist die modifizierte Maxwell-Boltzmann Verteilung:

$$P_v(v)dv \propto v^3 \exp\left(\frac{-m(v - v_0)^2}{2kT}\right)dv \quad (2-36)$$

Dieser Ausdruck kann interpretiert werden als thermische Verteilung der photodesorbierenden Teilchen für die Temperatur T , überlagert von einer Strömungsgeschwindigkeit bezüglich v_0 . Dieses v_0 macht die Breite des ToF-Signals w anpassbar.

2.5 Bandverbiegung an der Halbleiteroberfläche

Halbleiteroberflächen und Grenzschichten weisen Raumladungsschichten auf. Diese Raumladungsschichten haben ihren Ursprung in der geringen Konzentration freier Ladungsträger im reinen Halbleiter und der daraus resultierenden großen Abschirmlänge. Es können weiterhin Oberflächenzustände und Grenzflächenzustände innerhalb der Bandlücke existieren, auf deren Ursprung später eingegangen wird.

2.5.1 Elektronische Struktur der Oberfläche

Bandverbiegung

Entsprechend der Herleitung von Mönch [MÖN1993] wird die Ausbildung einer Raumladungsschicht für Halbleiteroberflächen im thermischen Gleichgewicht betrachtet. Eine wichtige physikalische Eigenschaft der Oberfläche ist die Austrittsarbeit ϕ , die definiert ist als Energiedifferenz eines Elektrons im Vakuum W_{vac} im Vergleich zu einem innerhalb des Festkörpers am Fermi-niveau W_F .

$$\phi = W_{vac} - W_F \quad (2-37)$$

Das Fermi-niveau trennt besetzte und nicht besetzte Zustände. Für Metalle entspricht die Austrittsarbeit der Elektronenaffinität χ , aber auch der Ionisierungsenergie I . Für Halbleiter ist die Sache durch die Bandlücke etwas komplizierter.

$$\chi = W_{vac} - W_{cs} \quad (2-38)$$

Die Elektronenaffinität ist definiert nach (2-38) mit W_{cs} der Energie des Leitungsbandminimums. Und die Ionisierungsenergie ergibt sich zu:

2. Grundlagen

$$I = W_{vac} - W_{vs} \quad (2-39)$$

mit W_{vs} der Energie des Valenzbandmaximums. Das heißt, die beiden differieren um den Betrag der Bandlücke. Über die Ionisierungsenergie kann somit die Austrittsarbeit eines Halbleiters folgendermassen formuliert werden:

$$\phi = I - (W_F - W_{vs}) \quad (2-40)$$

Die Austrittsarbeit kann mit der Kelvin-Methode gemessen werden. Auf der anderen Seite gibt die Messung der Photoemission als Funktion der Photonenenergie die Ionisierungsenergie. Für eine Si(100)-(2x1)-Oberfläche ergibt sich beispielsweise eine Austrittsarbeit von 4.9 eV. Die Ionisierungsenergie beträgt 5.33 eV, woraus sich somit insgesamt die Position des Ferminiveaus zu 0.43 eV (eigentlich 0.34 eV) über dem Valenzbandmaximum berechnet, was allgemein auch als "Pinning" des Ferminiveaus an die Oberfläche bezeichnet wird.

Für dotiertes Silizium ist das Ferminiveau des Gitters abhängig von den Donor- bzw. Akzeptorkonzentrationen: für Siliziumoberflächen führt p-Dotierung zu einer Bandverbiegung nach unten, n-Dotierung zu einer Bandverbiegung nach oben. Für beide Oberflächen wird der Abstand des Majoritätsladungsträgerbandes zum Ferminiveau grösser, so dass beide Oberflächen an Majoritätsladungsträgern verarmen. Dementsprechend bilden beide Oberflächen eine Raumladungsschicht aus.

Die Art und Stärke der Bandverbiegung wird bestimmt durch die Poisson-Gleichung.

In Abhängigkeit vom Charakter der Bandverbiegung kann es zur Ausbildung von Anreicherungsschichten, Verarmungsschichten und Inversionsschichten an der Oberfläche kommen.

Einzelheiten zur Herleitung der Bandverbiegung:

Zunächst wird die Bandverbiegung in der Raumladungszone über ein elektrostatisches Potential beschrieben:

$$V(z) = \frac{1}{e_0} [W_{vb} - W_v(z)] = \frac{1}{e_0} [W_{cb} - W_c(z)] \quad (2-41)$$

Dieses Potential verschwindet für große z-Werte, d. h. für Bereiche mit großem Abstand zur Oberfläche. Ist das Potential $V(z) < 0$, gibt es eine Aufwärtsverbiegung des Bandes und die zugehörige Raumladung ist positiv. Für $V(z) > 0$ gilt das entgegengesetzte.

2. Grundlagen

Im thermischen Gleichgewicht bestimmt die Oberflächen-Bandverbiegung sowohl die Raumladungsdichte als auch den Verlauf des Potentials in der Raumladungszone.

Das elektrostatische Potential $V(z)$ steht über die Poisson-Gleichung in Relation zur Raumladung $\rho(z)$:

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = \frac{-\rho(z)}{\epsilon_b \epsilon_0} \quad . \quad (2-42)$$

Dabei ist ϵ_b die statische Dielektrizitätskonstante des Halbleiters. Die Raumladung entsteht sowohl durch Effekte positiv sowie negativ geladener Verunreinigungen als auch durch mobile Ladungsträger.

Die Anzahl der Ladungsträger ergibt sich als Integral über das Produkt der Ladungsträgerdichtefunktion und der Verteilungsfunktion nach der Fermi-Dirac-Statistik.

Die effektiven Zustandsdichten der Elektronen im Leitungsband N_c und der Löcher im Valenzband N_v sind für Silizium gegeben mit:

$$N_c = 3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}; N_v = 1.82 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} . \quad (2-43)$$

Für den Fall der n-Dotierung ist die Dichte geladener Donatoren zu berücksichtigen durch:

$$N_d^+ = N_d \left(1 - \left\{ \frac{1}{2} \exp \left[(W_d - W_F) / k_B T \right] + 1 \right\}^{-1} \right) \quad (2-44)$$

mit N_d der Gesamtkonzentration des Dotierungsmittels und W_d den entsprechenden Energieniveaus. Die Zahl vorhandener Donatoren wurde zu $N_d \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mittels der Vierpunkt-Methode [BER1981] zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit ermittelt. Für Donorniveaus mit einem Abstand von mehr als $3kT$ liegt vollständige Ionisierung der Donoratome vor. Für As-Dotierung liegen die Donorniveaus -0.05377 eV unterhalb der Leitungsbandkante [LAN1987] und damit mit Sicherheit mehr als $3 kT$ von dem Fermi-niveau entfernt. Der Vorfaktor in (2-44) resultiert aus der Spin-Entartung.

In der klassischen Näherung sind Ladungsträgerdichten des Gitters folgendermassen definiert:

$$n_b = N_c \exp \left[-(W_{cb} - W_F) / k_B T \right] = n_i \exp \left[-(W_{ib} - W_F) / k_B T \right] \quad (2-45)$$

und

2. Grundlagen

$$p_b = N_v \exp[(W_{vb} - W_F)/k_B T] = n_i \exp[(W_{ib} - W_F)/k_B T] . \quad (2-46)$$

Dabei steht i für die intrinsische Ladungsträgerkonzentration.

Für intrinsische Kristalle liegt das Fermi-niveau fast in der Mitte der Bandlücke und errechnet sich nach:

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} - \frac{3}{4} kT \ln\left(\frac{m_n}{m_p}\right) \quad (2-47)$$

Mit m_n der Masse negativer Ladungsträger und m_p der Masse positiver Ladungsträger. Die Raumladungsdichte stellt sich nun dar als eine Funktion der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration und der in Abhängigkeit der Bandverbiegung zur Verfügung stehenden zusätzlichen Ladungsträger:

$$\rho(z) = e_0 \{ n_b - p_b - n_b \exp[e_0 V(z)/k_B T] + p_b \exp[-e_0 V(z)/k_B T] \} . \quad (2-48)$$

Unter Einführung der Parameter u_b als Maß der freien Ladungsträgerkonzentration und v als Maß der Bandverbiegung liest sich dann Poissons Gleichung wie folgt:

$$d^2 v / dz^2 = - \left(e_0^2 / \epsilon_b \epsilon_0 k_B T \right) (n_b - p_b - n_b e^v + p_b e^{-v}) . \quad (2-49)$$

Mit der extrinsischen Debye-Länge

$$L_D^2 = \epsilon_b \epsilon_0 k_B T / e_0^2 (n_b + p_b) \quad (2-50)$$

und der intrinsischen Debye-Länge

$$L_{Di}^2 = \epsilon_b \epsilon_0 k_B T / 2 e_0^2 n_i \quad (2-51)$$

und der Zahl der intrinsischen Ladungsträger für Silizium, welche mit $n_i = 1.02 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ angegeben wird, hat man alle Größen, um über

2. Grundlagen

$$(L_{Di}/L_D)^2 = (n_b + p_b)/2n_i = \cosh u_b \quad (2-52)$$

den Wert von u_b zu berechnen. Es ergibt sich für die oben berechnete Ladungsträgerdichte $N_d \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und unter Berücksichtigung der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration ein Wert $u_b=12.2$.

Aus (2-49) wird durch weitere Umformungen ein Ausdruck für die Raumladungsfunktion $F(u_b, v)$ hergeleitet:

$$F(u_b, v) = \sqrt{2} \left[\cosh(u_b + v) / \cosh u_b - v \cdot \tanh u_b - 1 \right]^{1/2} . \quad (2-53)$$

Oberflächenraumladung

Die Gesamtladung pro Flächeneinheit ist definiert als Oberflächenladungsdichte Q_{sc} . Diese ist gegeben durch:

$$Q_{sc} = \mp e_0 (n_b + p_b) L_D F_s . \quad (2-54)$$

Dabei ist F_s die Raumladungsfunktion, L_D die Debyelänge, und die Summe stellt die Gesamtladungsträgerkonzentration dar.

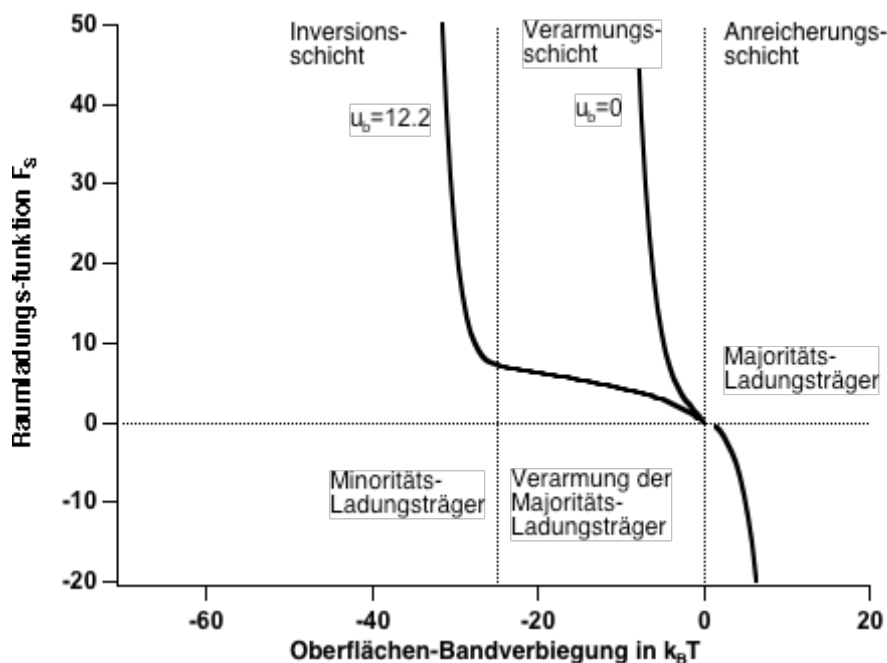


Bild 4 Darstellung der Raumladungsfunktion in Bereichen positiver und negativer Bandverbiegung

2. Grundlagen

Die Raumladungsdichtefunktion F_s nach Gleichung (2-53) ist als Funktion der Oberflächenbandverbiegung v_s für $u_b=12.2$ und für den intrinsischen Fall in Bild 4 dargestellt. Für eine n-dotierte Siliziumprobe ist die Raumladungsdichtefunktion positiv in Bereichen negativer Bandverbiegung, geht durch den Nullpunkt und ist negativ für positive Bandverbiegung.

Für positive Werte von v_s hat man eine Abwärtsverbiegung des Bandes, d. h. für einen n-dotierten Halbleiter wird der Rand des Leitungsbandes näher an das Fermi-niveau der Oberfläche herangerückt. Die Folge ist eine Anreicherung von Majoritätsladungsträgern, hier Elektronen, an der Oberfläche.

Für Anreicherungsschichten ist der Verlauf der Raumladungsfunktion $F(u_b, v_s)$ nahezu unabhängig von u_b , der Ladungsträgerdichte.

Negative Werte von v_s stehen für eine Bandverbiegung nach oben, was den Abstand des Leitungsbandminimums zum Fermi-niveau vergrößert, was wiederum eine Verarmung der Majoritätsladungsträger in der Oberfläche nach sich zieht: Dieses ist der hier zu betrachtende Fall.

Die Vergrößerung der Oberflächenbandverbiegung $v_s > -u_b$ schiebt das intrinsische Ladungsträgniveau über das Fermi-niveau der Oberfläche. Als Konsequenz wird die Konzentration der Minoritätsladungsträger an der Oberfläche im Vergleich zur Minoritätsladungsträgerkonzentration an der Oberfläche, wie sie in einem Kristall mit nur intrinsischer Ladungsträgerkonzentration und daraus resultierender Bandverbiegung vorliegt, erhöht. Für $v_s \approx 2u_b$ ist der Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum an der Oberfläche so groß, wie der Abstand vom Fermi-niveau zum Leitungsbandminimum im Gitter. Und für $v_s > -2u_b$ ist die Dichte der Minoritätsladungsträger und dadurch die Raumladungsdichte vergrößert, entsprechend dem Verlauf der Majoritätsladungsträgerdichte in der Anreicherungsschicht für $v_s > 0$.

Für ein solches invertiertes System ist die Sorte der Ladungsträger an der Oberfläche entgegengesetzt zu der des Gitters. Zwischen einer solchen invertierten Schicht und dem neutralen Gitter gibt es außerdem noch eine Verarmungsschicht.

So gliedern sich die in Bild 4 dargestellte Bereiche in einen Bereich starker Bandverbiegung nach oben unter Ausformung einer Inversionsschicht (links), in einen Bereich einer Verarmungsschicht (mitte), und im Bereich positiver Bandverbiegung liegt die Bildung einer Anreicherungsschicht (rechts) an der Oberfläche vor.

In Anreicherungsschichten wird die Raumladung allein durch die Majoritätsladungsträger bestimmt.

2. Grundlagen

Verarmungs- und Inversionsschichten sind beide verarmt an Majoritätsladungsträgern. Für $|v| < 2|u_b|$ spielen Minoritätsladungsträger noch keine Rolle und die Raumladung wird bestimmt durch Verunreinigungen. Für Inversionsschichten müssen Minoritätsladungsträger und statische Ladungen mit berücksichtigt werden.

Zum Verlauf der Oberflächenbarriere

Für den hier wahrscheinlichen Fall der Ausbildung einer Verarmungsschicht bildet sich eine Schottky-Barriere aus. Diese zeichnet sich durch eine quadratische Abhängigkeit des Potentials vom Abstand z aus und man erhält für $|v_s| \gg 1$:

$$|v| \approx |v_s| \left(1 - \frac{z}{z_{dep}} \right)^2. \quad (2-55)$$

Damit wird die Breite der Verarmungsschicht:

$$z_{dep} = L_D \left(2|v_s| \right)^{1/2} = \pm Q_{sc} / e_0 N_{d,a}. \quad (2-56)$$

In (2-56) wird die Konzentration der mobilen Ladungsträger für die Berechnung der Breite der Raumladungsschicht unberücksichtigt gelassen.

2.5.2 Oberflächenzustände

Virtuelle Zustände der komplexen Bandstruktur:

Wellenfunktionen, die die Oberfläche beschreiben, nehmen exponentiell in Richtung Vakuum und Gitter ab, d. h. sie sind gedämpft. Man benötigt also die komplexe Bandstruktur, welche die Blochfunktionen des Gitters und der Oberflächenzustände beinhaltet. Für ein eindimensionales, periodisches Potential gilt

$$V(z) = V_0 + 2V_1 \cos(g_1 z) \quad (2-57)$$

mit $g_1 = 2\pi/a$ als dem kürzesten Vektor des reziproken Gitters und a dem Gitterparameter. Dabei steht V_0 für das Potential des Gitters, V_1 für das durch die Oberflächenzustände verursachte.

Über eine Fourierentwicklung erhält man die Wellenfunktionen für das System. Lösen des Säkularansatzes ergibt die Dispersionsbeziehung und für die Bandstruktur eine Lücke in der Größe $2|V_1|$ an der Grenze der ersten Brillouin-Zone. Für kleine Abwei-

2. Grundlagen

chungen κ des Wellenvektors vom Rand der Brillouin-Zone dispergiert das Band parabolisch.

Die Energie $W(\kappa)$ ist eine kontinuierliche Funktion von κ^2 und negativen Werten von κ^2 , z. B. komplexen Wellenvektoren. Im Gitter selber ist der Realteil der Wellenfunktion von physikalischer Bedeutung, weil die komplexen Anteile für z gegen unendlich gehen und nicht normierbar wären. Für die Oberfläche ist der komplexe Teil von Bedeutung.

Auf eine Herleitung der komplexen Bandstruktur wird verzichtet. Es sollen nur noch einige Eigenschaften derselben dargestellt werden. So liegt das Maximum des imaginären Teils bei $V_1^2/4W_1$ mit dem Wert:

$$\left(\hbar^2/2m_0 \right) q_{\max}^2 = V_1^2/4W_1 \quad . \quad (2-58)$$

Dabei ist q die Koordinate des imaginären Teils über den Bereich der Bandlücke. An den Rändern zu den Gitterbändern verschwindet der imaginäre Teil q des Wellenvektors. Das Inverse von q ist die Decay Length (Dämpfungslänge) der Wellenfunktion. Also q_{\max} in der Mitte der Bandlücke, gibt die minimale Dämpfungslänge an. An den Rändern der Gitterbänder geht $1/q$ gegen unendlich. Somit sind die Elektronen delokalisiert und verhalten sich wie Bloch-Elektronen im Gitter.

Auch die Zustandsdichte variiert U-förmig entlang der Bandlücke. Da komplexe Wellenvektoren für das Gitter selber ohne physikalische Bedeutung sind, werden die für die Oberfläche aus der komplexen Wellenfunktion hervorgehenden Dispersionsbeziehungen und Zustände als virtuelle Zustände bezeichnet.

2.5.3 Einfluss von Adsorbaten auf die elektronische Struktur

Adatom induzierte Oberflächendipole/ Das Elektronegativitätskonzept

Diatomare heteropolare Moleküle haben generell ein Dipolmoment, was beschrieben wird als partiell ionischer Charakter einer kovalenten Bindung. Damit kann davon ausgegangen werden, dass Adsorbate auf einer Oberfläche Dipole induzieren. Pauling hat den Betrag des ionischen Charakters einer Bindung mit Elektronegativitätsunterschieden der Einzelkomponenten in Beziehung gesetzt ($\chi_A - \chi_B$). Eine Fortführung dieses Modells ist das von Hanney und Smith:

2. Grundlagen

$$\Delta q_1 = 0.16|X_A - X_B| + 0.035|X_A - X_B|^2 \quad . \quad (2-59)$$

In diesem Punktladungsmodell sind die Atome geladen mit $+\Delta q_1 e_0$ oder $-\Delta q_1 e_0$, wobei das stärker elektronegative Molekül negativ geladen ist. In einem anschaulicheren Modell ist die Bindung leicht zum elektronegativeren Atom hin verschoben. Also in jedem Fall haben Moleküle bestehend aus Atomen unterschiedlicher Elektronegativität ein Dipolmoment. Für das Punktladungsmodell gilt dann:

$$p = \Delta q_1 e_0 d_{\text{cov}} \quad (2-60)$$

mit d_{cov} der Bindungslänge und Δq_1 der Polarität oder Ionizität.

Das Elektronegativitätskonzept lässt sich auch auf adsorbierte zweiatomige Moleküle ausweiten durch Einführung der gemittelten Elektronegativität eines Moleküls, welche gegeben ist durch das geometrische Mittel der atomaren Werte:

$$X_{AB} = (X_A X_B)^{1/2} \quad . \quad (2-61)$$

Die IV-, III-V- und II-VI-Halbleiter haben im Mittel alle eine Elektronegativität von 2.

$$\langle X_{\text{sem}} \rangle \cong 2 \pm 0.1 \text{ Pauling units} \quad (2-62)$$

Als Beispiel seien wieder Cl und Cs auf einer Halbleiteroberfläche genommen ($X_{\text{Cs}}=0.79$ und $X_{\text{Cl}}=3.2$). Wenn man beide Werte mit dem des Halbleiters in den Ausdruck von Hanney und Smith einsetzt, erhält man für beide die gleichen ionischen Anteile. Allerdings sind ja beide Adatomoberflächendipole entgegengesetzt orientiert. Wenn die entstehenden Dipole Anteile normal zur Oberfläche haben, dann entstehen geladene Doppelschichten und das Cäsium verringert die Ionisierungsenergie des Halbleiters, während Chlor die Ionisierungsenergie erhöht.

Adatominduzierte Oberflächenzustände: ViGS-Modell

Adsorbate auf Halbleitern induzieren Oberflächenzustände. Wenn diese innerhalb der Bandlücke liegen, sind die zugehörigen Wellenfunktionen gedämpft in Richtung Halbleiter. Solche Wellenfunktionen erhält man aus virtuellen Zuständen innerhalb der Bandlücke, die aus der komplexen Bandstruktur hervorgehen.

Es gilt hier das gleiche Prinzip wie für die virtuellen Oberflächenzustände.

2. Grundlagen

Diese virtuellen Zustände, die innerhalb der Bandlücke existieren, variieren ihr Verhalten entlang des Bereiches der Bandlücke. Im Bereich des Leitungsbandminimums zeigen sie Akzeptoreigenschaften und im Bereich des Valenzbandmaximums zeigen sie Donoreigenschaften.

Die Adatome sind über den ganzen Bereich gemittelt ladungsneutral. Das Zentrum der Ladung kann allerdings von der Oberfläche weg ins Gitter wandern oder umgekehrt. Die Oberflächenadatome sind polarisiert; damit existieren adatominduzierte Oberflächendipole. Es wird kein Dipolmoment erwartet, wenn der adatominduzierte Oberflächenzustand am "Branch"-Punkt des virtuellen Oberflächenzustandes der komplexen Bandstruktur liegt, d. h. am Wendepunkt zwischen Donor- und Akzeptoreigenschaften bezogen auf die virtuellen Zustände innerhalb der Bandlücke.

Die Richtung des Ladungstransfers ist abhängig von den Elektronegativitäten der beteiligten Atome.

Mit diesem Elektronegativitätskonzept können also adatominduzierte Zustände relativ zum "Branch"-Punkt der virtuellen Zustände in ihrer Lage bestimmt werden.

Für Cäsium auf Silizium wird die Wellenfunktion des Cs(6s) in Richtung des Halbleiters Donorcharakter haben und damit ein Energieniveau oberhalb des "Branch"-Punktes der ViGS's (virtual induced gap states).

Wasserstoff auf Silizium: Si(100)-(2x1):H

Entsprechend dem Elektronegativitätskonzept erwartet man für die Adsorption von Wasserstoff auf eine Siliziumoberfläche eine Erhöhung der Austrittsarbeit des Substrates. Die Veränderung der Austrittsarbeit ist über folgende Beziehung

$$\Delta\phi = \Delta I - e_0 \Delta v_s \quad (2-63)$$

an die Veränderung der Ionisierungsenergie gekoppelt. Das heißt, mit zum Beispiel zunehmender Adsorbatbelegung der Oberfläche werden sowohl Veränderungen der Bandverbiegung induziert als auch Veränderungen der substratspezifischen Ionisierungsenergie, welches als Summe einen Einfluss auf die makroskopische Austrittsarbeit der Oberfläche hat.

So ist beispielsweise die Ionisierungsenergie einer Si(111):H-Oberfläche 6.6 eV, was wie erwartet um 1.3 eV grösser ist als die der unbedeckten Oberfläche. Die Variation der Ionisierungsenergie als Funktion der Adatombedeckung ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\Delta I = + \left(e_0 / \epsilon_0 \right) \cdot \left[p_{\perp 0} / \left(1 + 9\alpha_{ad} N_{ad}^{3/2} \right) \right] N_{ad} \quad (2-64)$$

2. Grundlagen

Dabei beschreibt $\alpha_{ad} = R_H^3 = (0.148 \text{ nm})^3 = 3 \times 10^{-3} \text{ nm}^3 = 3.2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ die Polarisierbarkeit eines Teilchens. Die Elementarladung ist gegeben mit $e_0 = 1.6021892 \times 10^{-19} \text{ C}$ und die elektrische Feldkonstante mit $\epsilon_0 = 8.85418782 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$. Die adsorbierte Teilchenzahlmenge ergibt sich für eine Si(111)-Oberfläche zu $N_{ad} = 7.2 \times 10^{14} \text{ Teilchen/cm}^2$, und das adatominduzierte Dipolmoment ist gegeben mit $p_{\perp 0} = \Delta q_1 e_0 d_{cov} = 0.05 \times e_0 \times 0.148 \text{ nm}$. Einsetzen in (2-64) ergibt dann eine Veränderung der Ionisierungsenergie der Si(111):H-Oberfläche von $\Delta(Si-H)_{111} \approx +1.1 \text{ eV}$.

Der nach dem Elektronegativitätskonzept ermittelte ionische Anteil der Si-H Bindung ist mit 0.05 sehr klein. Die induzierte Veränderung der Ionisierungsenergie ist mit 1.1 eV allerdings sehr groß.

Die Herleitung der adatominduzierten Veränderung der Ionisierungsenergie für die Si(111)-Oberfläche wurde vorangestellt, da sich daraus der Einfluss der Wasserstoffadsorption auf die Ionisierungsenergie der Si(100)-Oberfläche ableiten lässt.

Die Si(100)-(2x1)-Oberfläche hat eine um eine um den Faktor $\sqrt{3}/2$ kleinere Anzahl von Oberflächenatomen als die Si(111)-Oberfläche. Daraus ergibt sich für die Wasserstoffbedeckung eine Abschätzung der Ionisierungsenergieveränderung der Si(100)-Oberfläche im Vergleich zur Si(111)-Oberfläche zu:

$$\Delta I(Si-H)_{100} \approx \sqrt{3}/2 \cdot \cos 30^\circ \cdot \Delta I(Si-H)_{111} = +0.8 \text{ eV} . \quad (2-65)$$

Allerdings findet man für die wasserstoffpassivierte Si(100)-Oberfläche eine Verringerung der Ionisierungsenergie um $\Delta I(Si-H)_{100} \approx 0.35 \text{ eV}$ und nicht, wie erwartet, eine Erhöhung. Dieses wird einer durch Wasserstoffpassivierung induzierten Symmetrisierung der Siliziumdimere zugesprochen. Das heißt, die unbedeckte rekonstruierte Siliziumoberfläche bildet unsymmetrisch orientierte Siliziumdimere aus. Ein Ladungstransfer innerhalb eines Siliziumdimers vom unteren zum oberen Siliziumatom lässt ein Dipolmoment in der Oberfläche entstehen, welches die Ionisierungsenergie der Siliziumoberfläche erhöht.

Wasserstoffpassivierung symmetrisiert die Siliziumdimere und lässt das wirkende Dipolmoment der rekonstruierten, reinen Siliziumoberfläche verschwinden. Der Effekt der Dimerverkippung auf die Ionisierungsenergie wird angegeben mit:

$$\Delta I_{dim} \approx +1.14 \text{ eV} . \quad (2-66)$$

Durch den Effekt der Dimerverkippung ergibt sich also ein kleinerer Wert der Ionisierungsenergie für die wasserstoffpassivierte Si(100)-Oberfläche im Vergleich zur nicht wasserstoffpassivierten. Weiterhin ist wie aus (2-65) hervorgeht die Ionisie-

2. Grundlagen

rungsenergie der Si(100)–(2x1):H-Oberfläche durch sterische Faktoren kleiner als die der wasserstoffpassivierten Si(111)-Oberfläche. Als Summe beider Faktoren wird Wasserstoffpassivierung die Ionisierungsenergie der Si(100)–(2x1):H-Oberfläche um

$$\Delta I(\text{Si} - \text{H})_{100} - \Delta I_{\text{dim}} \approx -0.34 \text{ eV} \quad (2-67)$$

reduzieren.

Wasser auf Si(100)–(2x1):H

Wasser ist über Wasserstoffbrückenbindungen an die wasserstoffpassivierte Siliziumoberfläche gebunden. Dabei wird die Bindung über ein freies nichtbindendes Elektronenpaar des Sauerstoffmoleküls mit dem Wasserstoff der Siliziumoberfläche ausgebildet. Das Dipolmoment des Wassers, angegeben mit $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.84 \text{ Debye} = 6.13 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, ist in der Form orientiert, dass das Wasser als Lewis-Base bzw. Donor fungiert somit Ladung an die Oberfläche transferiert. Dadurch senkt adsorbiertes Wasser die Austrittsarbeit der Siliziumoberfläche ab.

P. A. Thiel und T. E. Madey [THI1987] geben einige Austrittsarbeitsveränderungen für Wasseradsorption auf Übergangsmetalle wie z. B. Nickel und Kupfer an, welche mit Elektronegativitäten von $X_{\text{Ni}} = 1.90$ und $X_{\text{Cu}} = 1.91$, der Elektronegativität des Silizium am nächsten kommen. Die maximal beobachtbare Austrittsarbeitsveränderung im Falle der Wasseradsorption auf diesen Oberflächen wird angegeben mit: $\Delta\phi_{\text{maxNi}} = -1.1 \text{ eV}$ bzw. $\Delta\phi_{\text{maxCu}} = -0.73 \text{ eV}$.

Unberücksichtigt gelassen sind dabei allerdings Effekte des Bindungsabstandes und auch der Bandverbiegung.

Es deutet sich ein Trend in Richtung Austrittsarbeitserniedrigung für den Fall der Wasseradsorption an, der sich in einer Arbeit von Klyachko et al. [KLY1997] dahingehend bestätigt, dass diese für die Bedeckung einer amorphen, wasserstoffpassivierten Siliziumprobe für eine Wasserbedeckung von 2 ML eine Austrittsarbeitserniedrigung des Siliziums von $\Delta\phi = -1.05 \pm 0.1 \text{ eV}$ fanden.

NO auf Silizium

Für NO auf Si(100)–(2x1) wird ein NO-Silizium-Abstand angegeben von $d_{\text{Si-NO}} = 0.1893 \text{ nm}$ angegeben [KOR2000]. Mit den Elektronegativitäten $X_{\text{Si}} = 1.9$; $X_{\text{N}} = 3.04$ und $X_{\text{O}} = 3.44$ ergibt sich zunächst für NO eine gemittelte molekulare Elektronegativität nach (2-61) von $X_{\text{NO}} = 3.23$ und somit nach dem Punktladungsmodell nach

2. Grundlagen

Hanney und Smith eine Ionizität von $\Delta q_{\text{Si-NO}} = 0.2747$. Das ergibt ein Dipolmoment p (Si-NO) = $1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 0.2747 \times 1.893 \times 10^{-10} \text{ m} = 8.3 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$. Daraus ergibt sich nach (2-64) eine Veränderung der Ionisierungsenergie um $\Delta I(\text{Si-NO}) \approx 2.8 \text{ eV}$ mit einer Bedeckung $N_{\text{ad}} = 3 \times 10^{14} \text{ Teilchen/cm}^2$ und einer Polarisierbarkeit des NO mit $\alpha_{\text{NO}} = (R_{\text{NO}})^3 = (0.14 \text{ nm})^3 = 1.48 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. Die Ionisierungsenergie der Oberfläche steigt somit für eine vollständige NO-Adsorption, verglichen mit der unbedeckten Si(100)-(2x1)-Oberfläche. Damit steigt auch die Austrittsarbeit. Unberücksichtigt gelassen sind die Effekte der NO-Dissoziationsprodukte auf die elektronische Struktur der Oberfläche.

Cs auf Silizium

Die Adsorption von Cäsium auf einer Silizium-Oberfläche verändert sowohl die Austrittsarbeit als auch die Bandverbiegung.

Einfluss der Cäsiumadsorption auf die Austrittsarbeit

Die Veränderung der Ionisierungsenergie als Funktion der Cäsiumbedeckung beträgt für eine Si(111)-Oberfläche bis zu 3.5 eV [MÖN1993]. Die Erklärung dafür geht wieder über das Elektronegativitätskonzept. Damit sind die Cs-Si Dipole so orientiert, dass die Ionisierungsenergie verringert wird. Alkalimetalle generell reduzieren die Austrittsarbeit auf Halbleitern. Den Elektronegativitäten folgend, ist dieser Effekt für Cäsium am größten und für Natrium am kleinsten.

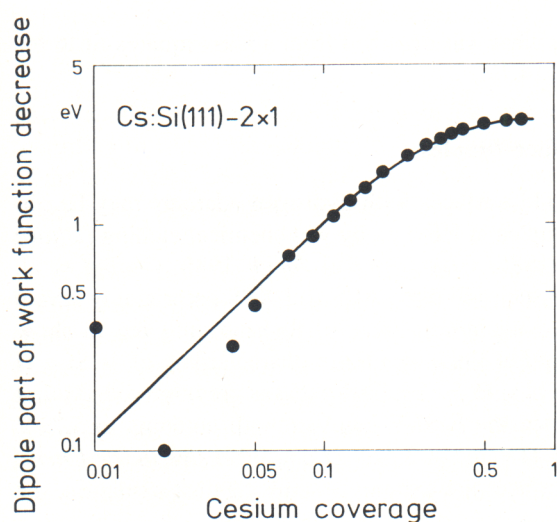


Bild 5 Veränderung des Dipolanteils der Austrittsarbeit als Funktion der Cäsiumbedeckung [MÖN1993]

2. Grundlagen

In Bild 5 ist die durch Cäsiumbedeckung hervorgerufene Veränderung des Dipolanteils der Austrittsarbeit dargestellt. Die ΔI -versus- θ -Auftragung zeigt für kleine Cäsiumbedeckungen eine lineare Entwicklung der Austrittsarbeit. Für höhere Cäsiumbedeckungen wird der Effekt auf die Austrittsarbeit geringer. Das durch Cäsiumadsorption induzierte Dipolmoment wird mit steigender Cäsiumbedeckung kleiner. Ein Fit ergibt eine Polarisierbarkeit von $\alpha_{Cs} = 16.3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ und ein adatominduziertes Dipolmoment von $p_{10} = 1.3 \times 10^{-27} \text{ As} \cdot \text{cm}$.

Über den Zusammenhang $\alpha = R^3$ ergibt sich aus dem Wert für den kovalenten Radius von Cäsium $R_{Cs} = 0.235 \text{ nm}$ eine Polarisierbarkeit von $\alpha_{Cs} = 13 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ für kovalent gebundenes Cäsium. Mittels des Elektronegativitätskonzeptes (2–59) ergaben sich der ionische Charakter und damit der Ladungstransfer zu $\Delta q_I \approx 0.22$ und die entsprechende Bindungslänge zu $d_{cov} = 0.352 \text{ nm}$. Daraus errechnet sich ein Dipolmoment von $p_0(Cs-Si) \approx 1.2 \times 10^{-27} \text{ As cm}$. Damit entsprechen die aus Bild 5 abgeleiteten Werte der Polarisierung und des Dipolmomentes den aus dem Elektronegativitätskonzept abgeleiteten Werten.

Einfluss der Cäsiumadsorption auf die Bandverbiegung

Für die Si(100)-(2x1) Oberfläche gilt mit einer geringeren Elektronegativität des Cäsiums im Vergleich zur Oberfläche, dass die ViGS-Zustände Donorcharakter haben und damit oberhalb des "branch"-Punktes der virtuellen Bandzustände liegen. Zudem ergibt sich für den Fall der n-Dotierung des Substrates die Ausbildung einer Raumladung mit positivem Vorzeichen an der Oberfläche, d. h. die Erhöhung des Abstandes von Leitungsbandminimum zum Fermi-niveau und damit die Verarmung an mobilen Elektronen im Bereich der Oberfläche. Somit bilden ionisierte Donorzustände eine positive Ladung aus. Die Raumladungsschicht für n-Dotierung an der Oberfläche ist aber ebenfalls positiv, was dem Prinzip der Ladungsneutralität widerspricht. Evtl. verändert sich die Bandverbiegung dahingehend, dass selbige sich verringert bzw. ganz verschwindet oder dass sich das Fermi-niveau in seiner Lage oberhalb der Donorniveaus wiederfindet, so dass die Donorniveaus somit nicht ionisiert werden.

Metallinduzierte Bandlückenzustände

Für Metallhalbleitergrenzflächen ist eine charakteristische Größe die Barrierenhöhe, welche den Energieunterschied zwischen Fermi-niveau und in diesem Fall (n-type-Silizium) dem Leitungsbandminimum des Halbleiters angibt. Das hier wiederum relevante Modell ist das der virtuellen Bandzustände der komplexen Bandstruktur. Für Metallhalbleitergrenzflächen entstehen Bandverbiegungen auf Seiten des Halb-

2. Grundlagen

leiters (Schottky-Modell). Diese sogenannten Schottky-Kontakte zeigen keine lineare Strom-Spannungs-Charakteristik. Sie sind somit zu unterscheiden von Ohm'schen Kontakten. Die Bandverbiegung für diese Grenzflächenphänomene wird über die Barrierenhöhe an der Grenzfläche angegeben nach:

$$\phi_{Bn} = W_{ci} - W_F \quad . \quad (2-68)$$

Es gelten wieder die Bedingungen der Ladungsneutralität. Zusätzlich zur schon bekannten Raumladungzone auf Seiten des Halbleiters tritt zusätzlich an der Grenzfläche noch eine elektrische Doppelschicht auf. Die Größe der Raumladungszone ist bestimmt durch die Debye-Länge.

Im Energiebereich der Halbleiterbandlücke, wo auf Seiten des Metalls besetzte Leitungsbandzustände vorliegen, findet Ladungstransfer in Richtung Halbleiter in der Art statt, dass die Metallwellenfunktionen im Bereich des Halbleiters durch die virtuellen Zustände der komplexen Bandstruktur des Halbleiters beschrieben werden. Die so entstehenden MIGS (metal induced gap states) sind somit eine intrinsische Eigenschaft des Halbleiters.

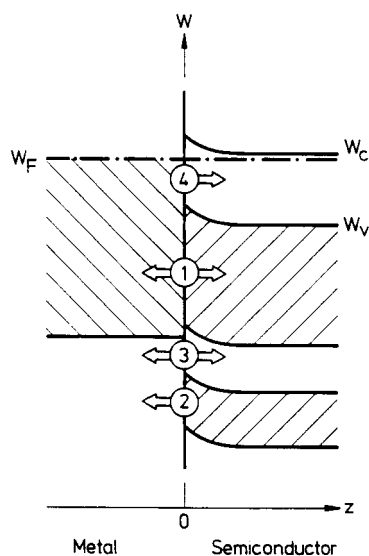


Bild 6 Mögliche Übergänge für den Ladungstransfer an der Grenzschicht Metall/Halbleiter

Im Prinzip gibt es vier verschiedene Übergänge an der Grenzfläche, wie in Bild 6 dargestellt.

2. Grundlagen

- 1) Beschreibt besetzte Zustände auf beiden Seiten der Grenzfläche.
- 2) Für einen Energiebereich auf Seiten des Metalls unterhalb des Leitungsbandes können besetzte Halbleiterzustände einen Ladungstransfer ins Metall verursachen.
- 3) Beschreibt lokalisierte Grenzflächenzustände auf beiden Seiten der Grenzfläche.
- 4) Beschreibt die oben vorgestellten MIGS.

Da die MIGS aus den virtuellen Zuständen der komplexen Bandstruktur des Halbleiters hervorgehen, wird durch diese auch der Ladungstransfer bestimmt. Das heißt, dieser variiert als Funktion des Fermi-niveaus innerhalb der Halbleiterbandlücke und damit als Funktion der Barrierenhöhe. Damit bestimmt die Lage des „Branch“-Punktes in der Bandlücke die Richtung des Ladungstransfers. Liegt zum Beispiel der „Branch“-Punkt energetisch auf gleicher Höhe wie das Fermi-niveau auf seiten des Metalls, dann findet kein Ladungstransfer statt. Daher wird der „Branch“-Punkt der komplexen Bandstruktur auch als Ladungsneutralitätspunkt für MIGS-Zustände bezeichnet.

Damit kann auch für Metall-Halbleiter-Kontakte ein Elektronegativitätsmodell angenommen werden. Allerdings geht man bei solchen Systemen von einer anderen Elektronegativitätsskala aus. Mit Elektronegativitäten nach Miedema ergibt sich folgender Bezug zur Pauling'schen Skala: $X_{Mied} = 1.93 X_{Paul} + 0.87$.

3. Experimentelle Ergebnisse

3 Experimentelle Ergebnisse

3.1 Die rekonstruierte Si(100)-(2x1)-Oberfläche

Die Rekonstruktion der unbedeckten Si(100)-Oberfläche wird durch das Dimermodell beschrieben. Die Triebkraft der Rekonstruktion ist die Eliminierung von sogenannten Dangling Bonds, die durch die Spaltung eines Einkristalls entlang der (100)-Fläche entstehen. Dabei wird eine der beiden pro Siliziumatom vorhandenen freien Bindungen involviert in die Bildung einer Si-Si- σ -Bindung, die andere geht ein in eine schwache Si-Si- π -Bindung [KUB1996].

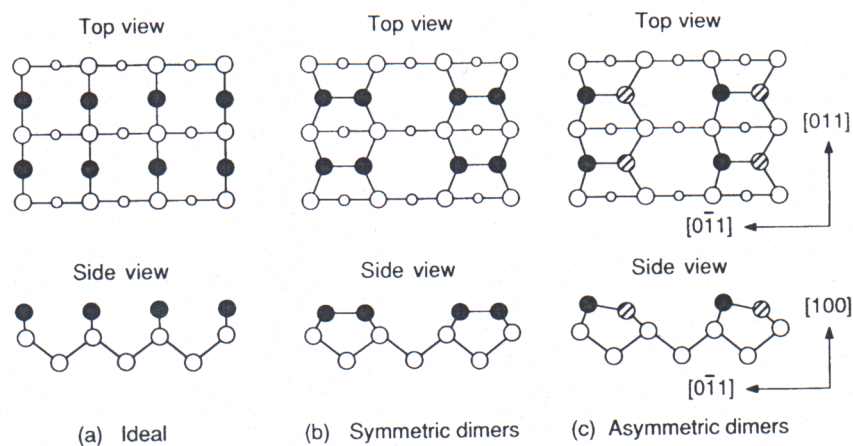


Bild 7 Schematische Darstellung der Dimerreihen [UHR1991]

Die Dimerstruktur zeigt eine Jahn-Teller Verzerrung, welche über eine Symmetrieeerniedrigung mittels Ausbildung asymmetrischer Dimere zu Strukturen $c(4 \times 2)$ und $p(2 \times 2)$ führt, wobei sich diese in Abhängigkeit von der Temperatur und Fehlstellenkonzentration durch Anordnung der asymmetrischen Dimere zueinander, unterscheiden.

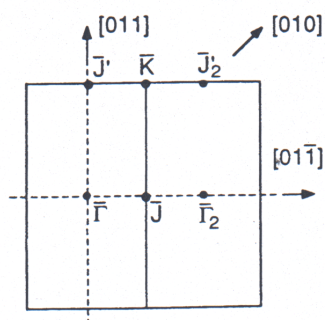


Bild 8 Darstellung der Oberflächen-Brillouin-Zone [UHR1991] [SCH1991]

3. Experimentelle Ergebnisse

Die Anordnung der Siliziumatome der oberen Atomlagen ist schematisch und mit Bezug zu den kristallographischen Achsen der Si(100)-Oberfläche in Bild 7 dargestellt. Die der Si(100)-(2x1) und der Si(100)-(2x1):H entsprechende Oberflächen-Brillouin-Zone ist in Bild 8 zu erkennen. Bezogen auf diese Einheitszelle im reziproken Raum sind die Bandstrukturen [UHR1991] in Bild 9 und Bild 10 für die Ausrichtung der Probe entlang der [011] und der $[01\bar{1}]$ dargestellt.

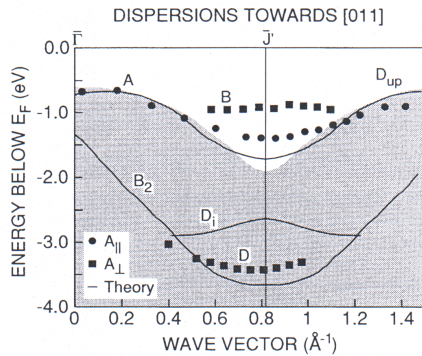


Bild 9 Bandstruktur entlang [011]

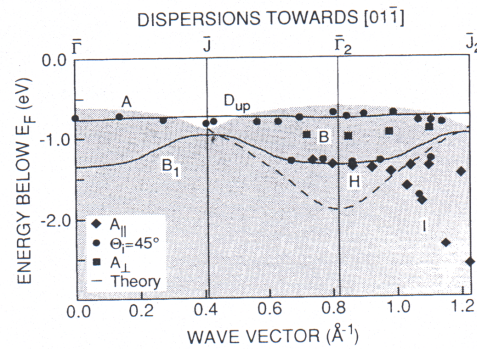


Bild 10 Bandstruktur entlang $[01\bar{1}]$

3.2 Die wasserstoffbedeckte Si(100)-(2x1):H-Oberfläche

Die Sättigung der Monohydridphase, d.h. die Adsorption zweier Wasserstoffatome pro Dimer, führt zur Stabilisierung der symmetrischen Dimerkonfiguration und verringert Oberflächenspannungen. Rabalais et al. [RAB1990] zeigten, dass sich die Si-Si-Bindungs-länge von 2.26 Å auf 2.97 Å durch Adsorption von Wasserstoff vergrößert (Gitterbindungs-länge: 2.35 Å). Thermische Desorptionsexperimente zeigen für die rekombinative Wasserstoffdesorption von der Monohydridphase der Si(100)-(2x1):H-Oberfläche eine Reaktion 1. Ordnung für Wasserstoffbedeckungen im Bereich einer Monolage [RAB1990] und für die Desorption aus der Dihydridphase eine Reaktion 2. Ordnung [FLO1993].

3.2.1 TPD

H-Atom-Radikale werden durch ein Wolframfilament generiert, welches sich direkt hinter dem Dosierventil für den H₂-Gaseinlass befindet. Der Wasserstofffluss wird mittels eines Ionisierungsmanometers kontrolliert. Die Bedeckung θ_H wird über Ermittlung der Sättigungsbedeckung der (2x1)-Phase mittels TPD und anschließender Zuordnung der integrierten Desorptionsfläche zur Sättigungsbedeckung für die Si(100)-(2x1):H-Oberfläche mit $1 \text{ ML} = 6.78 \times 10^{14} \text{ H Atome/cm}^2$ festgestellt.

3. Experimentelle Ergebnisse

Weitere Wasserstoffphasen können in Abhängigkeit der Proben temperatur von 600 K, 400 K und 300 K ausgebildet werden. Zu der eben beschriebenen 1-ML (ML=Monolage) (2x1):H-Phase kommen noch die 1.33-ML (3x1):H und die aus sterischen Gründen nie voll zur Ausbildung kommende ≈ 2 -ML (1x1):H-Phase hinzu. Die (2x1):H und die (3x1):H Phase sind anhand von TPD-Spektren in Abb. 1 und Abb. 2 dargestellt. Die (3x1) und die (1x1)-Phase zeigen im Desorptionsspektrum die Existenz einer zweiten Wasserstoffspezies mit einer Desorptionstemperatur von 650 K. Dieser Peak wird als β_2 -Peak bezeichnet und entspricht der rekombinativen Desorption aus der Dihydridstruktur. Der β_1 -Peak bei 765 K entspricht der Desorption aus der Monohydridstruktur.

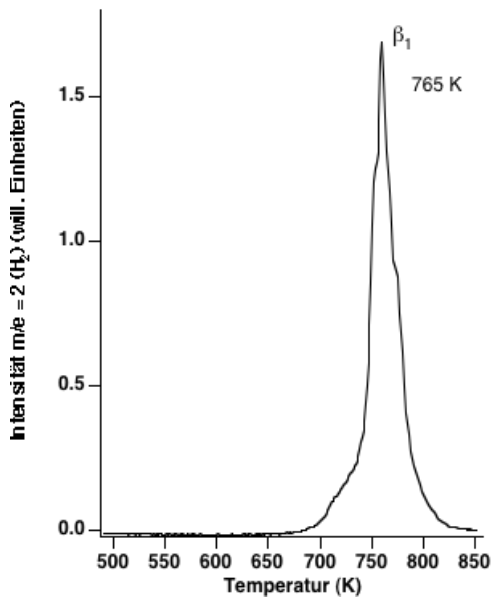


Abb. 1 TPD von einer Si(100)-(2x1):H
 $T_{ad} = 630$ K; $\theta_H = 1$ ML

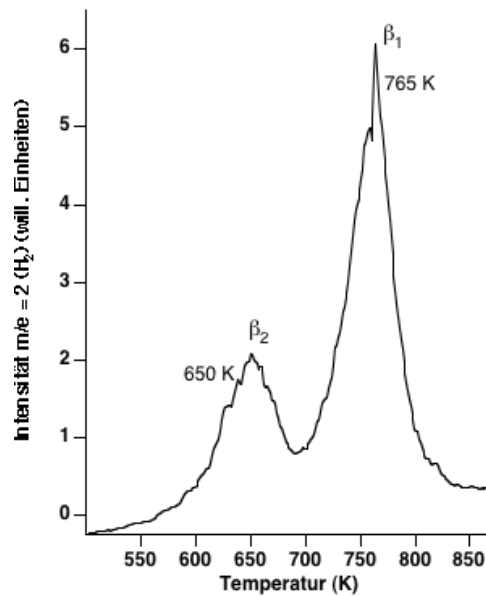


Abb. 2 TPD von einer Si(100)-(3x1):H
 $T_{ad} = 430$ K; $\theta_H = 1.33$ ML

Die Aktivierungsenergie für die Desorption aus der Dihydridstruktur wird mit 192 kJ/mol angegeben [FLO1993] und für die Desorption aus der Monohydridstruktur mit 233 kJ/mol [NAC1994]. Die Temperaturskalen der hier gezeigten TPD Spektren sind um 20 K bzgl. der Desorption aus der Si(100)-(2x1):H-Phase (vgl. Abb. 1) und um ~ 60 K bzgl. der Desorption aus der Si(100)-(3x1):H-Phase (vgl. Abb. 2) korrigiert, da Pyrometermessungen im oberen Temperaturbereich eine entsprechende Temperaturabweichung von der mittels Thermodraht gemessenen Temperatur zeigten. Die Anpassungen bewegen sich wertemäßig in einem unterschiedlichen Rahmen, da es sich um Messungen mit zwei verschiedenen Siliziumproben handelte.

Unter bestimmten Bedingungen wird ein Ätzen der Oberfläche beobachtet, d. h. die Entstehung von SiH₄. Dieses entsteht durch die rekombinative Reaktion von SiH_{3(ads)} +

3. Experimentelle Ergebnisse

$H_{(ads)} \Rightarrow SiH_4_{(g)}$ während des Desorptionsprozesses oder aus einer Abstraktionsreaktion während der Wasserstoffbelegung.

Für eine Adsorptionstemperatur von 400 K wird kein Ätzprozess beobachtet [KOL1994], d.h. dass die Oberfläche auch für hohe Wasserstoffdosen nicht aufräut. Weiterhin ist bekannt, dass Gasphasen-Wasserstoff mittels einer Eley-Rideal-Reaktion β_1 - und β_2 -Wasserstoff abstrahieren kann [KOL1993].

Der Haftkoeffizient molekularen Wasserstoffs wird mit 10^{-6} von Kolasinski et al. angegeben [KOL1995]. Ein Problem bei der Wasserstoffdosierung über Hintergrundsdruckerhöhung ist der dadurch eingeleitete Wasserdesorptionsprozess von der Kammerwand, welches dann ebenfalls auf der Siliziumprobe adsorbieren kann und durch Dissoziation Si-H und Si-OH Spezies bildet [GAV1995].

3.2.2 Haftkoeffizient für die Wasserstoffbedeckung

Ausgehend von einer Adsorptionskinetik 1. Ordnung kann man die Bedeckung θ_H in Abhängigkeit von der Dosierzeit folgendermassen darstellen:

$$\theta_{H^*}(t) = \theta_{\max} \left\{ 1 - \exp(-S_0 F t / \theta_{\max}) \right\} . \quad (3-1)$$

Dieses ist gleichbedeutend mit:

$$\theta_{H^*}(t) = \theta_{\max} - \theta_{\max} \cdot \exp(-S_0 F t / \theta_{\max}) . \quad (3-2)$$

Dabei ist S_0 der Haftkoeffizient für eine Wasserstoffbedeckung $\theta_{H^*}(t)=0$ und F beschreibt den Teilchenfluss in den Einheiten Monolagen/sec, welcher sich berechnet nach [KOL1994]:

$$F = dN / dt = p / (2\pi mkT)^{1/2} \quad (3-3)$$

und in Einheiten $1/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ angegeben wird. Die Berechnung für F ergibt genau die Langmuirdefinition für die Dosierung nach $1 L = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{sec}$, welches einer Monolage und damit $\sim 10^{15}$ Teilchen/ cm^2 entspricht. D. h., dass die für eine Dosierung von $1.3 \times 10^{-6} \text{ mbar/sec}$ auf eine Fläche von 1 cm^2 auftreffende Teilchenzahl bei einem Haftkoeffizienten von eins eine Monolage ausbildet.

Die Intensität des Wasserstoffdesorptionssignals für die Desorption von einer Si(100)-(2x1):H-Oberfläche mit einer Heizrate von 3 K/s, aufgetragen gegen die adsorbierte Menge (bezogen auf den Partialdruck des molekularen Wasserstoffs), ist in Abb. 3 für unterschiedliche Filamenttemperaturen dargestellt.

3. Experimentelle Ergebnisse

Ein exponentieller Fit nach (3-2) ergibt für die Serie mit einer Filamenttemperatur von 2344 K mit $\theta_{\max} = 1$ und $F \approx 250$ ML ein $S_0 = 8.5 \cdot 10^{-5}$. Für eine Filamenttemperatur von 1604 K mit $F = 230$ L ergibt sich $S_0 = 6 \cdot 10^{-5}$ und für eine Filamenttemperatur von 1406 K und $F = 800$ L ergibt sich ein $S_0 = 5 \cdot 10^{-6}$. Die Anfangshaftwahrscheinlichkeit S_0 bezieht sich auf die Dosierung molekularen Wasserstoffs, welcher durch homolytische Spaltung desselben einen Anteil Wasserstoffradikale enthält. Die Verbesserung der Anfangshaftwahrscheinlichkeit spiegelt somit lediglich eine erhöhte Radikalkonzentration, in Abhängigkeit von der Filamenttemperatur wider, wenn man davon ausgeht, dass eigentlich nur die Radikale an der Oberfläche haften.

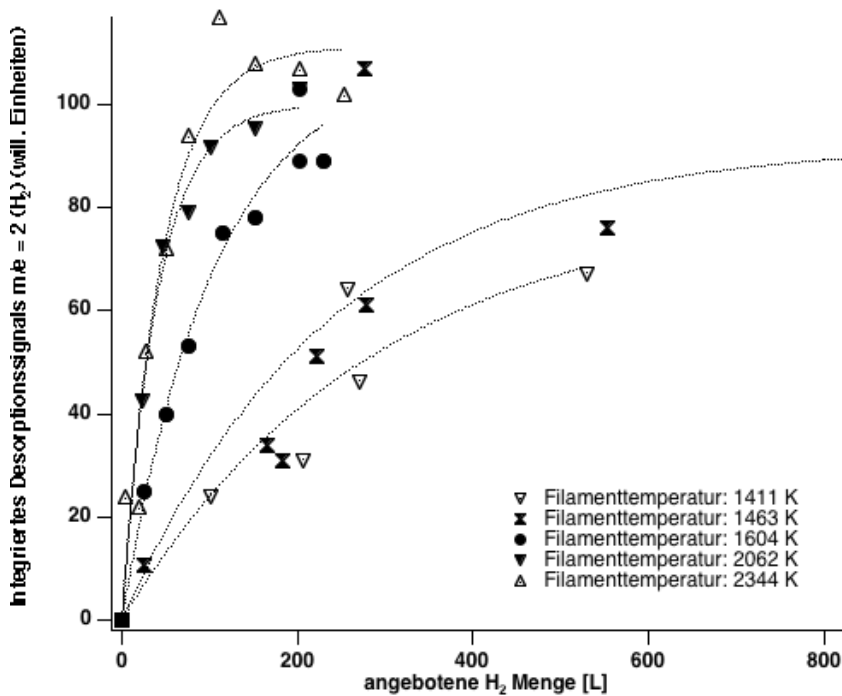


Abb. 3 Integriertes Desorptionssignal für $m/e = 2$ (H_2) als Funktion der angebotenen H_2 Menge bei einer Adsorptionstemperatur von $T_{ad} = 430$ K

Die Radikalbildungswahrscheinlichkeit wurde als Funktion der Filamenttemperatur ermittelt, wie in Tab. 1 dargestellt.

Dazu wurde die Gesamtmenge dosierten molekularen Wasserstoffs in Langmuir (mit $1 \text{ L} \approx 1 \times 10^{15}$ Teilchen/cm²) in Beziehung gesetzt zu der einer 1/10-, 1/4- und 1/2-Monolage (mit $1 \text{ ML} = 6.78 \times 10^{14}$ Teilchen/cm²) entsprechenden Teilchenmenge. Unter der vereinfachenden Annahme, dass $S_0 \approx 1$ für die Haftung von Wasserstoffradikalen gilt, ergeben sich für alle überprüften Filamenttemperaturen Radikalbildungswahrscheinlichkeiten von unter 10%.

3. Experimentelle Ergebnisse

Fil-Temp [K]	$\theta_{1/10}$ Adsorption In [L]	H• [%]	$\theta_{1/4}$ Adsorption In [L]	H• [%]	$\theta_{1/2}$ Adsorption In [L]	H• [%]
1411	39.5	0.17	106	0.16	274	0.12
1463	29	0.23	75	0.22	188	0.18
1604	11	0.6	28	0.6	64	0.5
2062	4	1.7	12	1.4	28	1.2
2344	4	1.7	12	1.4	28	1.2

Tab. 1 Zuordnung der Radikalbildungswahrscheinlichkeiten zu den Filamenttemperaturen

3.2.3 EELS

Die der Si(100)-(2x1):H- und der Si(100)-(3x1):H-Oberfläche entsprechenden EELS Spektren sind in Abb. 4 und in Abb. 5 dargestellt.

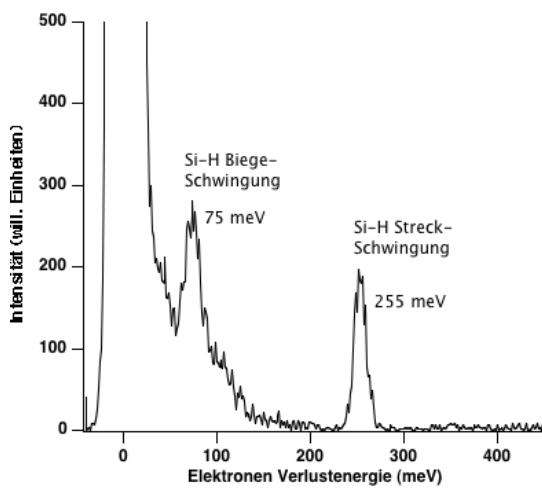


Abb. 4 Si(100)-(2x1):H;
 $U_p = 2.5 \text{ eV}$; $\theta_H = 1 \text{ ML}$

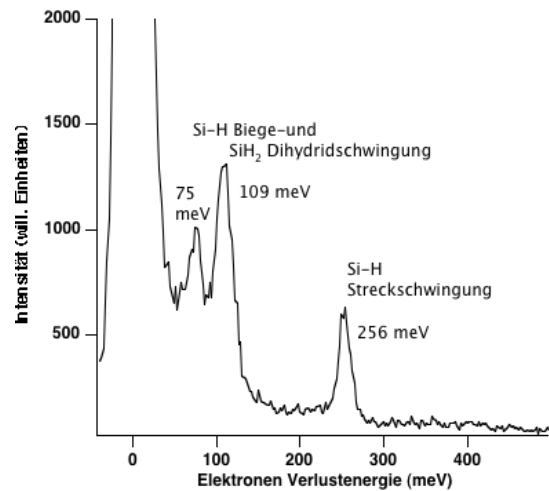


Abb. 5 Si(100)-(3x1):H;
 $U_p = 4.7 \text{ eV}$; $\theta_H = 1.33 \text{ ML}$

Klar zu erkennen sind dabei die für Si-H charakteristischen Verlustenergien bei $\sim 255 \text{ meV}$, zuzuordnen der Streckschwingung, bei $\sim 75 \text{ meV}$, zuzuordnen der Biegeschwingung, und zusätzlich für die Si(100)-(3x1):H-Oberfläche bei 110 meV die Siliziumdihydrid-Scherenschwingung [TAU1998].

Der Streuwirkungsquerschnitt einer jeden Anregung im EELS ist auch ein Parameter der Primärenergie des Elektronenstrahls U_p , wie in Abb. 6 klar zu erkennen ist. Aufgetragen ist dort die Verlustpeakintensität des 256 meV -Peaks für die

3. Experimentelle Ergebnisse

wasserstoffbedeckten Oberflächen Si(100)-(2x1):H und Si(100)-(3x1):H als Funktion der primären Energie des Elektronenstrahls.

Für die wasserstoffbedeckte Si(100)-(2x1):H- und Si(100)-(3x1):H-Oberfläche zeigt die Si-H-Streckschwingungsintensität einen maximalen Streuquerschnitt bei ~3 eV.

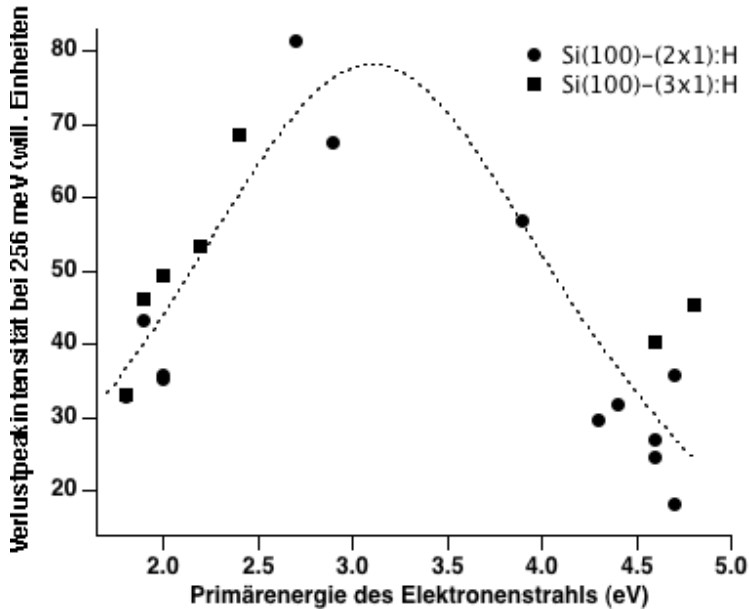


Abb. 6 Verlustpeakintensität der Si-H-Streckschwingung (256 meV) als Funktion der Primärenergie des Elektronenstrahls (U_p) für die Si(100)-(2x1):H- und die Si(100)-(3x1):H-Oberfläche im Bereich der Sättigungsbedeckung

Die Vergleichbarkeit der Verlustpeakintensitäten wurde durch Normierung der Intensität des elastischen Peaks erreicht.

3.3 Die Si(100)-(2x1):H / D₂O Oberfläche

Die Wechselwirkung von Wasser mit der Si(100)-(2x1):H Oberfläche wurde von N. Takagi et al. [TAK1993] mittels Elektronenverlustspektroskopie und Thermodesorptionsspektroskopie studiert. Es zeigte sich, dass Wasser bei Adsorptionstemperaturen von 90 K auf der Oberfläche amorphe Eiscluster bildet, die über Wasserstoffbrücken an die Siliziummonohydride anbinden. Thermodesorptionsexperimente zeigen für dieses System die Existenz von vier verschiedenen Wasserspezies, was sich in der Existenz von vier Wasserdesorptionspeaks niederschlägt. Dabei werden die Tieftemperaturpeaks mit Desorptionstemperaturen von 165 K bzw. 185 K bezeichnet als α_0 und α_1 und der Desorption aus der amorphen Eisphase zugeordnet. Die Desorptionspeaks bei 215 K und 270 K werden als β -

3. Experimentelle Ergebnisse

bzw. γ -Peaks bezeichnet. Wasser, welches über Wasserstoffbrücken der Form $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H-Si}$ gebunden ist, wird mit dem β -Peak assoziiert und Wasser an Defektplätzen mit dem γ -Peak.

Die Begründung für die Zuordnung der Peaks liegt unter anderem im Sättigungsverhalten. So saturieren die α -Peaks nicht mit steigender Wasserbedeckung, was in Einklang mit Multilagenbildung steht. Weiterhin entspricht die für α -Peaks nach Redhead [RED1962] errechnete Aktivierungsenergie für den Desorptionsprozess der Sublimationsenergie von Eis [TAK1993].

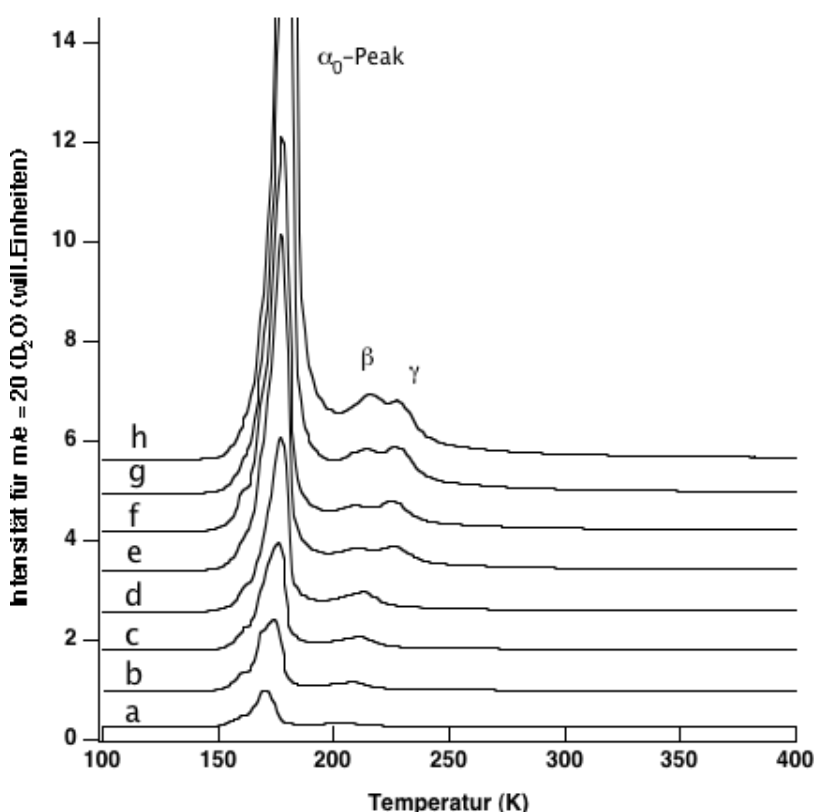


Abb. 7 D_2O ($m/e = 20$)-Desorptionsspektren von einer $\text{Si}(100)-(2\times 1):\text{H}/\text{D}_2\text{O}$ -Oberfläche für unterschiedliche D_2O -Bedeckungen; $T_{\text{ad}} = 100 \text{ K}$; Heizrate: 1.2 K/s ; $\theta_{\text{D}_2\text{O}}$: h) 35.6 ML; g) 28.0 ML; f) 19.0 ML; e) 17.0 ML; d) 9.2 ML; c) 6.3 ML; b) 4.2 ML; a) 1.9 ML

Der β -Peak saturiert laut N. Takagi et al. für eine Bedeckung mit zwei Monolagen, der γ -Peak schon bei einer halben Monolage. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass der β - und γ -Peak durch Wasserspezies gebildet werden, die direkt an die Oberfläche gebunden sind und damit nur eine begrenzte Zahl von Adsorptionsplätzen zur Verfügung haben.

3. Experimentelle Ergebnisse

Die in dieser Arbeit durchgeführten TPD-Messungen weichen im Bereich der Sättigungsbedeckungen für den β - und γ -Peak von den Literaturwerten ab, wie aus Abb. 7 ersichtlich wird. Mit einer Heizrate von 1.2 K/s zeigen die Spektren von a-h die D_2O -Desorption ($m/e = 20$) für wachsende Bedeckungen der Si(100)-(2x1):H-Oberfläche mit deuteriertem Wasser. Man erkennt den Multilagen-Peak α_0 für eine Bedeckung von ~ 2 L (Spektrum a) bei einer Desorptionstemperatur von 170 K zusammen mit dem β Peak bei ~ 200 K. Mit steigender Bedeckung entwickelt sich der γ -Peak bei einer Desorptionstemperatur von 225 K.

Die Kalibrierung der Wasserbedeckung wird, wie in 3.6.1 vorgestellt, vorgenommen. Der Multilagen-desorptionspeak zeigt für steigende Bedeckungen eine Verschiebung der Desorptionstemperatur zu höheren Werten, was zusammen mit der Peakform auf eine Reaktionskinetik nullter Ordnung hinweist.

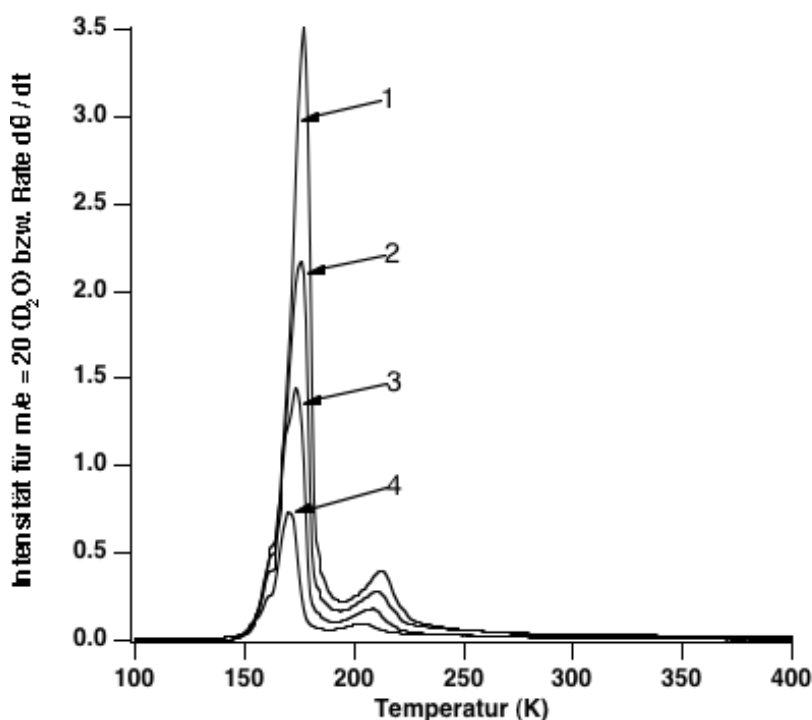


Abb. 8 D_2O -($m/e = 20$)-Desorptionsspektren von einer Si(100)-(2x1):H/ D_2O -Oberfläche für unterschiedliche D_2O Bedeckungen θ_{D_2O} : 1) 6,8 L; 2) 4.7 L; 3) 3 L; 4) 1.4 L und $T_{ad} = 100$ K und einer Heizrate von 1.1 K/s

Die Berechnung der Aktivierungsenergien für die D_2O Multilagen-desorption von einer Si(100)-(2x1):H-Oberfläche erfolgt nach einer Methode von Chan und Weinberg [CHR1991].

3. Experimentelle Ergebnisse

Dabei werden TPD-Spektren, wie in Abb. 8 dargestellt, in der Form ausgewertet, dass zunächst für die verschieden bedeckten Oberflächen 1–4 die Restbedeckung, die nach einer festgelegten Desorptionszeit bzw. Desorptionstemperatur noch auf der Oberfläche ist, als Funktion der Temperatur aufgetragen wird.

Es ergeben sich die charakteristischen Kurvenverläufe, wie sie in Abb. 9 zu erkennen sind.

Für Temperaturen, die unterhalb der Desorptionstemperatur liegen, entspricht die auf der y-Achse in Abb. 9 angegebene Restmenge der Gesamtbedeckung des Multilagenwassers. Mit steigender Temperatur und beginnender Desorption verringert sich die noch auf der Oberfläche vorhandene Restmenge von D_2O . Nach vollständiger Desorption ist natürlich auch die Restbedeckung gleich null.

Vergleicht man für die Desorptionen 1–4 die Desorptionstemperaturen, für die noch gleiche Restmengen des Adsorbates auf der Oberfläche vorhanden sind (Punkte A, B, C und D für 1 L und Punkte E, F und G für 2 L), erhält man isostere Systeme mit Wertetripeln T , t und θ_{D_2O} .

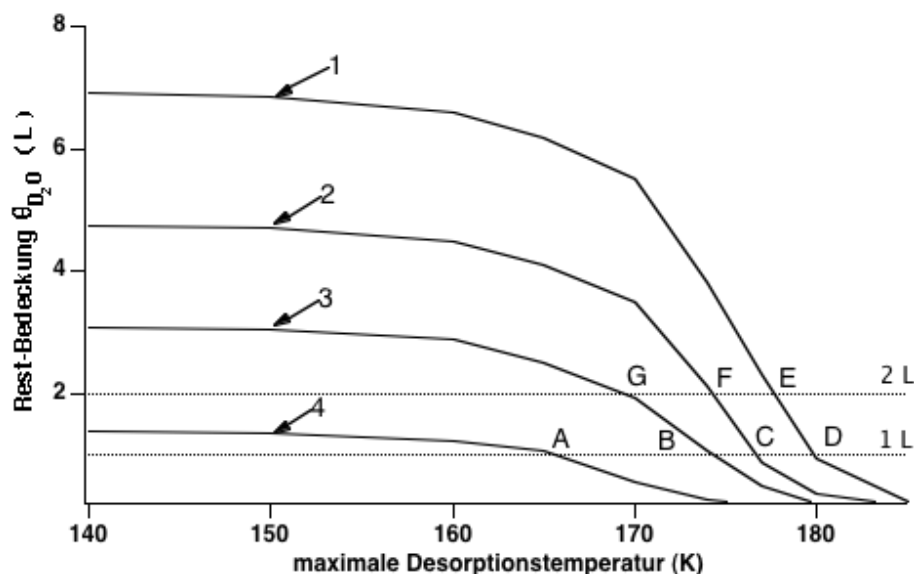


Abb. 9 Entwicklung der D_2O -($m/e = 20$) Restbedeckung für die jeweils maximale Desorptionstemperatur (1 L Dosierzeit \approx 1 ML Bedeckung [HEN2002])

Die einer Restbedeckung von einem Langmuir entsprechenden maximalen Desorptionstemperaturen für die Desorptionenspektren 1–4 (hier bezeichnet als A, B, C und D) sind zusammen mit den logarithmierten Desorptionsraten für diese Temperaturen in einer halblogarithmischen Auftragung in Abb. 10 wiedergegeben.

3. Experimentelle Ergebnisse

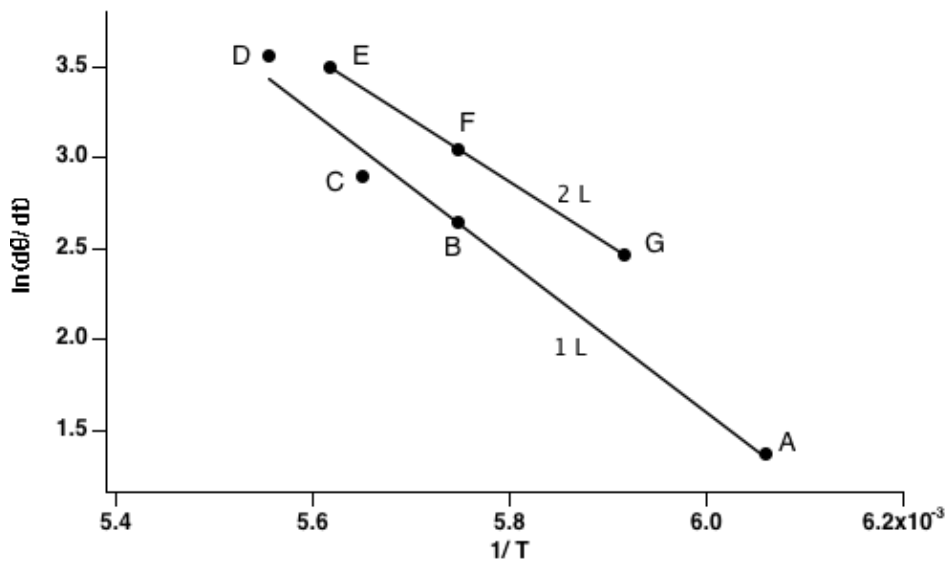


Abb. 10 Auftragung der logarithmierten Desorptionsraten als Funktion der inversen maximalen Desorptionstemperaturen, welche einer Restbedeckung von 1 ML bzw. 2 ML D₂O entspricht (Isostere für 1 L und 2 L)

Mit folgendem auf der Wigner–Polanyi–Gleichung basierenden Ausdruck (3–4) ist klar erkennbar, dass aus der Geradensteigung der durch die Punkte A, B, C und D definierten Funktion die Aktivierungsenergie abgeleitet werden kann und aus den Achsenabschnitten die Reaktionsordnung und der präexponentielle Faktor.

$$\ln\left(\frac{d\sigma}{dt}\right) = \ln v_{x,i} + x_i \ln \sigma_i - \frac{\Delta E_{des,i}^* (\sigma_i)}{RT} \quad (3-4)$$

Für eine Restbedeckung von 1 L \approx 1 ML (unter der Bedingung, dass der Haftkoeffizient von Wasser auf einer Siliziumoberfläche bei einer Adsorptionstemperatur von 95 K gleich eins ist [HEN2002]) ergibt sich somit eine Aktivierungsenergie $\Delta E_{des}^* \approx 8,6$ kcal/mol bzw. 36 kJ/mol. Der entsprechende Werte für die 2 L Isostere ergibt $\Delta E_{des}^* \approx 6,8$ kcal/mol bzw. 28.8 kJ/mol.

Es müssten sich, bezogen auf die 1 L und 2 L Isostere, die gleichen Aktivierungsenergien ergeben. Die von N. Takagi et al. angegebenen Werte für die Multilagensdesorption liegen bei ~ 11 kcal/mol und entsprechen der Sublimationsenthalpie reinen Eises wie bereits oben erwähnt. Die hier erhaltenen Abweichungen vom Wert der Sublimationsenthalpie reinen Eises werden auf Messfehler bei der Bestimmung der Temperatur zurückgeführt.

3. Experimentelle Ergebnisse

Wie auch schon angedeutet, stimmen die Bedeckungsabhängigkeiten der β - und γ -Spezies nicht mit den von N. Takagi et al. angegebenen überein. Eine mögliche Erklärung ist die Zurückführung des Ursprungs des β - und γ -Peaks auf eine Desorption vom Probenhalter, da für eine D_2O -Dosierung auf die Probenhinterseite die Intensität der β -Form gegenüber der Multilagendesorption stark zunimmt und für sehr geringe Bedeckungen nur die Bildung der Multilagenspezies beobachtet wird.

3.3.1 EELS

Die Abb. 11 zeigt ein EELS-Spektrum einer mit Wasser bedeckten $Si(100)-(2\times 1):H$ -Oberfläche, welches in spekularer Geometrie und mit einer Primärenergie des Elektronenstrahls von $U_p = 2.3$ eV aufgenommen wurde. Die Verlustpeakenergien von 24 meV, 102 meV, 203 meV und ~ 410 meV stimmen sehr gut mit den von Takagi et al. angegebenen, von 28 meV, 100 meV, 205 meV und 400 meV (~ 410 meV) überein und werden im einzelnen der frustrierten Translation, der frustrierten Rotation, der Scherenschwingung und der OH-Streckschwingung zugeordnet.

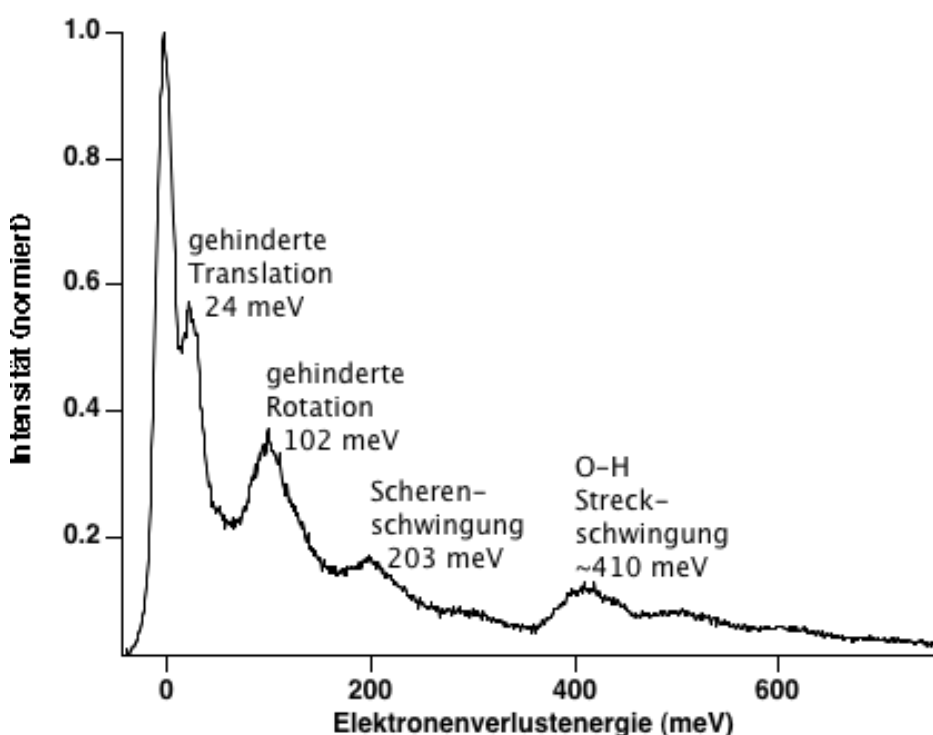


Abb. 11 EELS-Spektrum von einer $Si(100)-(2\times 1):H/H_2O$ -Oberfläche mit $U_p = 2.3$ eV; $\theta_{H_2O} \sim 0.5$ ML und $T_{ad} = 110$ K.

3. Experimentelle Ergebnisse

Die Bedeckung der Oberfläche mit deuteriertem Wasser führt dann zu den in Abb. 12 dargestellten Spektren mit einer zusätzlich auftretenden O-D-Streckschwingung bei einer Verlustenergie von ~ 308 meV.

Diese Spektren sind ebenfalls in spekularer Streugeometrie aufgenommen und einer Energie des primären Elektronenstrahls U_p von 5 eV, um eine Vergleichbarkeit mit in der Literatur angegebenen Daten zu erleichtern. So bedienten sich auch N. Takagi et al. einer Primärenergie von 5 eV.

Ein weiterer Grund für die Einstellung der primären Energie des Elektronenstrahls auf 5 eV war, dass die für die wasserstoffbedeckte Siliziumoberfläche vorgenommene Bestimmung des Streuquerschnitts als Funktion der primären Energie des Elektronenstrahls (vgl. Abb. 6) für das Wassersystem keinen eindeutigen Zusammenhang zeigte.

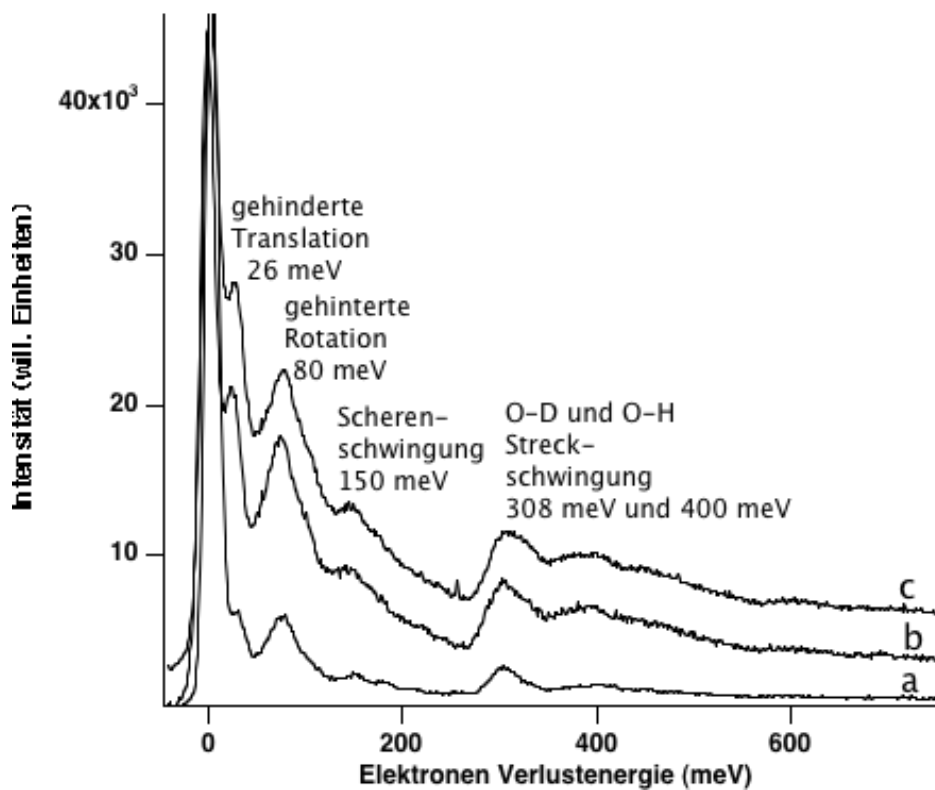


Abb. 12 EELS-Spektren von $\text{Si}(100)-(3 \times 1):\text{H}/\text{D}_2\text{O}$ -Oberflächen mit $U_p=5$ eV, $T_{ad}=95$ K für unterschiedliche D_2O -Bedeckungen $\theta_{\text{D}_2\text{O}}$: c) 15.5 ML; b) 8.0 ML; a) 0.4 ML

Ein EELS-Spektrum im Bereich elektronischer Anregung ist in Abb. 13 dargestellt. Die Verluste mit Verlustenergien unterhalb eines Elektronenvolts sind auf Schwin-

3. Experimentelle Ergebnisse

gungsanregungen, wie in Abb. 11 und Abb. 12 dargestellt, zurückzuführen. Im Bereich elektronischer Anregung ist kein Verlust zu erkennen.

Für Wasser auf Platin berichten M. Michaud et al. [MIC1991] von einer mit EELS beobachteten elektronischen Anregung des Wassers, beginnend bei 8 eV mit einem Intensitätsmaximum für Anregungsenergien von 14 eV (Primärenergie des Elektronenstrahls). Der erste optische Übergang in der Gasphase $1b_1 \rightarrow {}^1B_1$ ist mit 7.2 eV angegeben [KLY1997] [KOB1983].

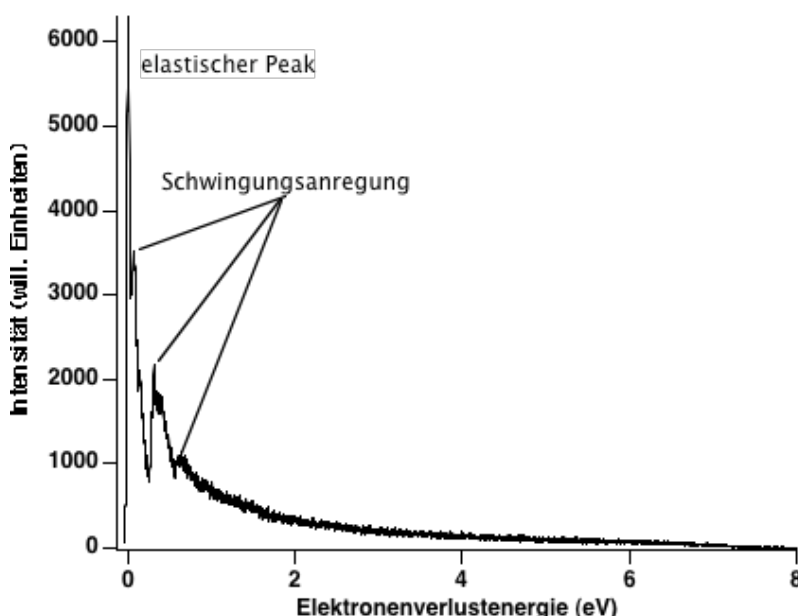


Abb. 13 EELS-Spektrum im Bereich elektronischer Anregung von einer Si(100)-(3x1):H/D₂O-Oberfläche mit $U_p=9,2$ eV. $T_{ad} = 100$ K und $\theta_{D_2O} = 1$ ML

Eine mögliche Ursache für die Nichtanregung dieses Übergangs für die Si(100)-(2x1):H/D₂O-Oberfläche ist die relativ geringe maximal mögliche Anregungsenergie des Elektronenstrahls von 10 eV. Ein weiterer Grund kann eine Blauverschiebung des Gasphasenübergangs für Wasser, adsorbiert auf Silizium, sein.

3.3.2 Photochemie

Photochemie des D₂O auf der Si(100)-(2x1):H Oberfläche unter Einwirkung von 6.4 eV Photonen wurde mittels EELS und TPD untersucht.

Stattfindende Photodesorption von D₂O würde die Signalintensität des $m/e = 20$ -Desorptionssignals für das Postbestrahlungsspektrum im Vergleich zum Signal der nicht bestrahlten Oberfläche gleicher Ausgangsbedeckung verringern.

3. Experimentelle Ergebnisse

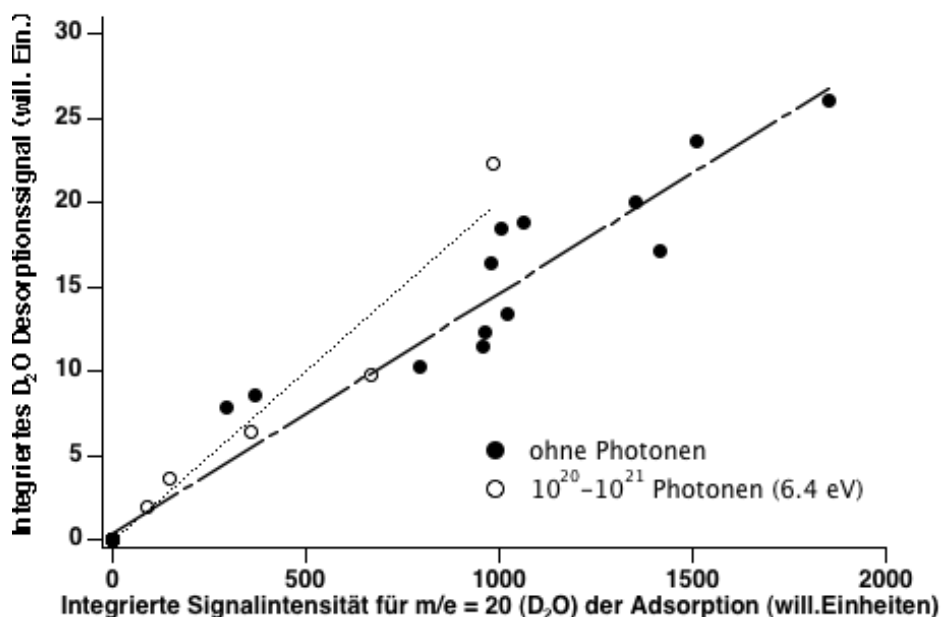


Abb. 14 D_2O von $Si(100)-(2 \times 1):H/D_2O$ für $T_{ad}=173K$

In Abb. 14 sind die Desorptionsflächen in willkürlichen Einheiten als Funktion der absorbierten D_2O -Intensität ebenfalls in willkürlichen Einheiten dargestellt. Die Postbestrahlungsintensitäten zeigen keine Verringerung der Desorptionsfläche. Damit gibt es keinen Hinweis auf stattfindende Photodesorption. Auch Veränderungen in den Wasser-EELS-Spektren nach photochemischer Behandlung der Oberfläche, die auf die Bildung neuer Spezies, resultierend aus der Wasserdissoziation hinweisen, werden nicht beobachtet.

3.4 Die $Si(100)-(2 \times 1)$ / NO Oberfläche

Für NO, adsorbiert auf einer rekonstruierten $Si(100)-(2 \times 1)$ -Oberfläche, wird selbst für eine Adsorptionstemperatur von 90 K von einem dissoziativen Prozess ausgegangen [AVO1987]. Korkin et al. [KOR2000] geben nach DFT-Kalkulationen bezüglich der NO-Dekomposition auf einer $Si(100)-(2 \times 1)$ -Oberfläche die Ausbildung einer SiO_xN_y -Struktur als ersten Schritt der Oxynitridierung der Oberfläche an. In darauf folgenden Reaktionsschritten reagiert dieser Komplex in einer exothermen Reaktion über Elementarschritte mit geringen oder nicht vorhandenen Aktivierungsenergien zu einer in Bild 11 dargestellten Struktur ab.

3. Experimentelle Ergebnisse

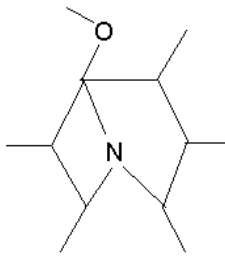


Bild 11 Endstufe der Oxynitridierung

Dafür kann folgende Energiegleichung aufgestellt werden:

$$\Delta E = 3E_{SiN} + 2E_{SiO} - E_{NO} - E_{SiSi}(Dimer) - 2E_{SiSi} \quad (3-5)$$

Daraus ergibt sich ein ΔE von 155.8 kcal/mol. Man erkennt, dass pro NO-Molekül zwei Si-Dimere zur Ausbildung von einer Si₃N-Nitridstruktur und einer Si-O-Si-Brücke verbraucht werden.

Neben der dissoziativen Adsorption von NO berichten Avouris et al. [AVO1987] für Adsorptionstemperaturen von 90 K auch molekulare NO-Adsorption für Bedeckungen von mehr als 10 L.

M. Carbone et al. [CAR2000] haben die NO-Adsorption auf Si(100)-(2x1) im Temperaturbereich von 20–300 K mittels Synchrotron-Photoemissionsspektroskopie untersucht. Diese finden allein eine dissoziative NO-Adsorption unabhängig von der Adsorptionstemperatur. Weiterhin gehen sie von einem Adsorptionsprozess aus, der nur ein Si-Si-Dimer pro NO-Molekül involviert.

3.4.1 TPD

Die Abb. 15 zeigt TPD-Spektren für $m/e = 30$ für NO-Adsorptionstemperaturen von 95 K, die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen wurden. Die Bedeckungen sind in willkürlichen Einheiten der adsorbierten Menge des NO angegeben. Eine Umrechnung in Langmuireinheiten erfolgt in Abschnitt 3.7.4.

Die dargestellten Desorptionsspektren zeigen eine sehr breite Peakform, da mit einer Adsorptionstemperatur von 95 K diese im Bereich der NO Desorption bei ~110 K liegt.

Weiterhin wurden die Spektren mit sehr geringen Heizraten von 1.1 K/s bzw. 0.4 K/s aufgenommen, wodurch die Intensität des Desorptionssignals zugunsten der Peakauflösung verringert wird. Man erkennt für sehr niedrige Bedeckungen (Spektrum a) einen sehr breiten Peak, der sich über ein Temperaturintervall von ~100 K

3. Experimentelle Ergebnisse

erstreckt. Für höhere Bedeckungen zeigt sich ein klarer Desorptionspeak mit einem Maximum zwischen 125 K und 140 K, der im Bereich höherer Temperaturen sehr langsam an Intensität verliert, was auf die NO-Pumpgeschwindigkeit zurückzuführen ist.

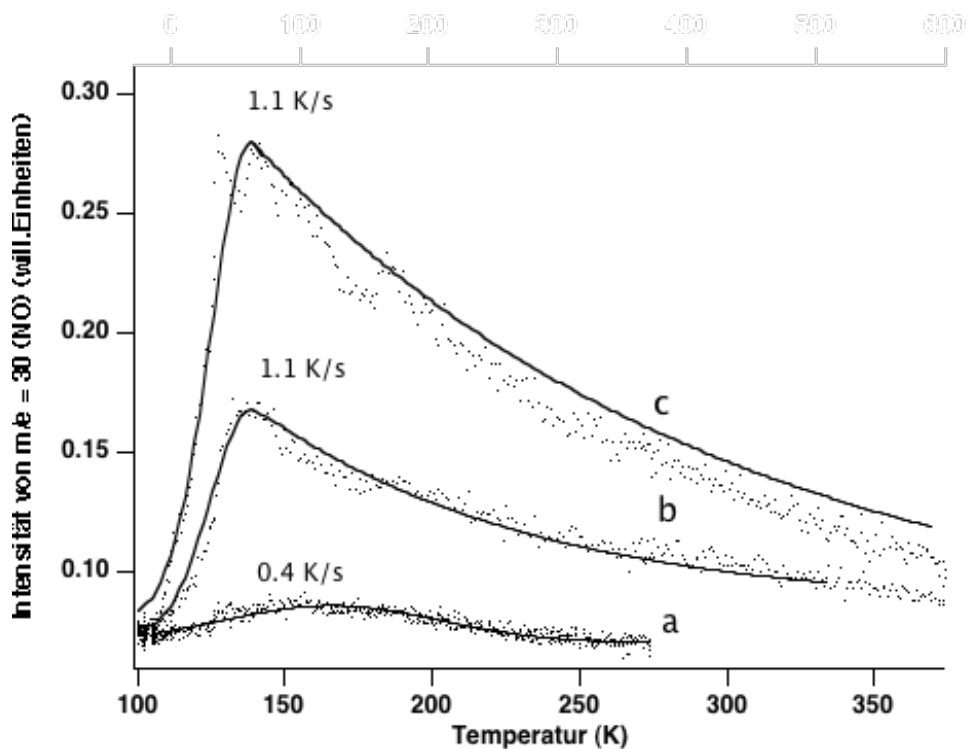


Abb. 15 NO-($m/e = 30$)-Desorptionsspektren von Si(100)-(2x1)/NO-Oberflächen für unterschiedliche NO Bedeckungen (hier angegeben in willkürlichen Einheiten der Adsorption: a) $NO_{ad}=236$; b) $NO_{ad}=1634$; c) $NO_{ad}=2520$; $T_{ad}=95$ K. Die Heizrate für Spektrum a war mit 0.4 K/s kleiner als die für die Spektren b und c mit einer Heizrate von 1.1 K/s.

Für das System NO auf Si(111)-(7x7) fanden Ying et al. [YIN1989] Desorptionen für die Massen $m/e = 12, 14, 16, 28, 30$ und 44 mit Desorptionstemperaturen von 110 K und 147 K. Dabei zeigten die Peakformen der Signale für die Massen $m/e = 14$ und $m/e = 28$ eine ausgeprägte Schulter auf der Hochtemperaturseite des eigentlichen Desorptionspeaks. Diese Schulter wird der rekombinativen Desorption von N_2 , gebildet aus atomarem N, zugeschrieben.

Eine Serie von Spektren für $m/e = 28$ für die Stickstoffdesorption von der Si(100)-(2x1)/NO-Oberfläche, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurden, ist in Abb. 16 dargestellt. Die Grundlinie aller Spektren wird auf die $m/e = 28$ -Signalintensität im dargestellten Temperaturbereich 400 K bis 500 K festgelegt.

3. Experimentelle Ergebnisse

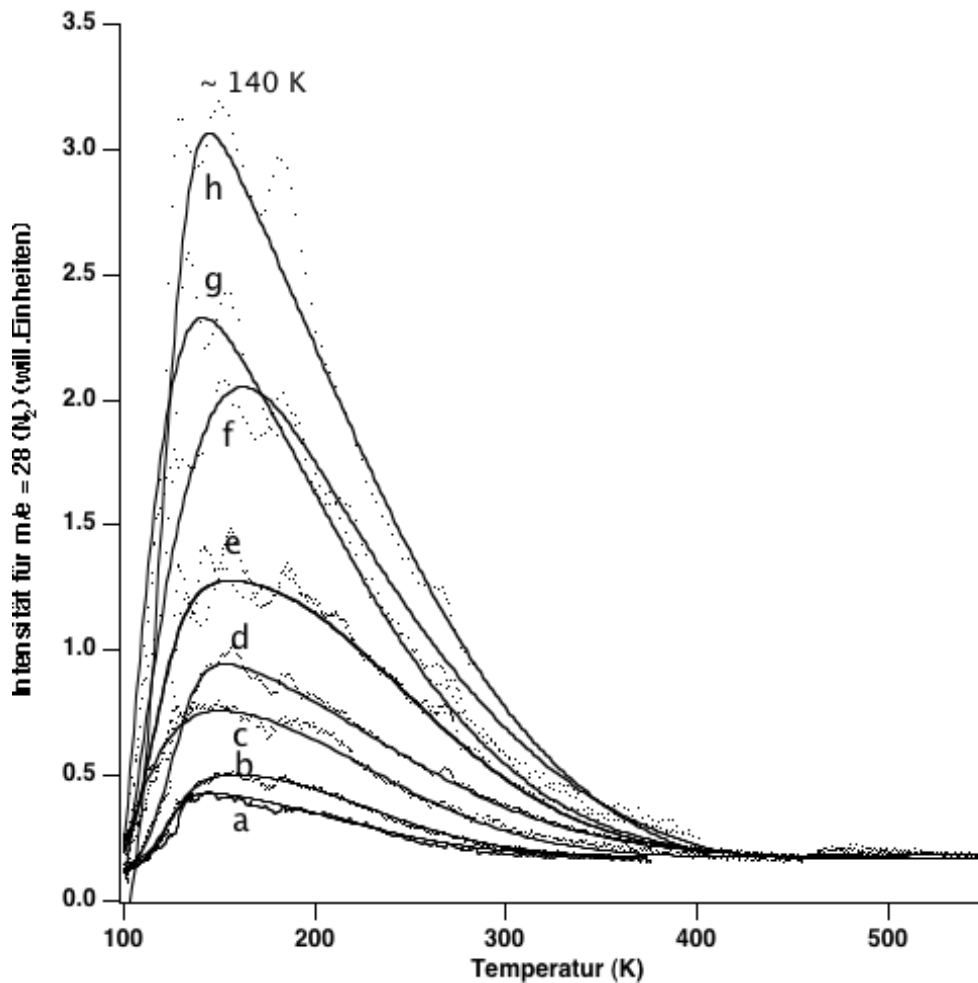


Abb. 16 N_2 -($m/e = 28$)-Desorption von $Si(100)-(2 \times 1)/NO$ -Oberflächen. Die Bedeckung der Oberfläche ist angegeben in willkürlichen Einheiten der NO-Adsorption; die $m/e = 28$ Signalintensität wird beeinflusst von der N_2 -Bedeckung der Oberfläche, der Heizrate β und der NO-

Adsorptionstemperatur: a) $NO_{ad} = 1634$, $T_{ad} = 97$ K, $\beta = 0.34$ K/s;

b) $NO_{ad} = 879$, $T_{ad} = 94$ K, $\beta = 1.1$ K/s; c) $NO_{ad} = 591$, $T_{ad} = 96$ K, $\beta = 1.1$

K/s; d) $NO_{ad} = 1225$, $T_{ad} = 95$ K, $\beta = 1.1$ K/s; e) $NO_{ad} = 687$, $T_{ad} = 97$ K,

$\beta = 1.1$ K/s; f) $NO_{ad} = 232$, $T_{ad} = 93$ K, $\beta = 3$ K/s; g) $NO_{ad} = 550$, $T_{ad} = 93$ K,

$\beta = 3$ K/s h) $NO_{ad} = 193$, $T_{ad} = 93$ K, $\beta = 3$ K/s

Die Schulter auf der Hochtemperaturseite des Desorptionspeak ist nicht klar aufgelöst.

Wie erwartet steigt die Signalintensität für N_2 ($m/e = 28$) für höhere NO-Bedeckungen (angegeben in willkürlichen Einheiten der NO-Adsorption), da N_2 aus Dissoziationsprodukten des NO hervorgeht. Es zeigt sich allerdings auch eine starke Abhängigkeit der Signalintensität für N_2 von der Heizrate der Messung.

3. Experimentelle Ergebnisse

Die beobachteten Signale zu den Massen $m/e = 28$, $m/e = 30$ und $m/e = 44$ zeigen bezüglich der adsorbierten NO-Menge Sättigungsverhalten, wie es exemplarisch für die Signalintensität $m/e = 28$ in Abb. 17 dargestellt ist. Die Signalintensität für $m/e = 28$ setzt sich zusammen aus der N_2 Desorption, einem Anteil von N_2O Cracking im Ionisationsraum des Massenspektrometers, der $\sim 10\%$ der N_2O Signalintensität ausmacht [CRA1966] und evtl. Signalanteilen aus CO_2 -Cracking. Ein ebenfalls in diesem Bereich auftretendes Signal für $m/e = 12$ deutet auf die Existenz einer kohlenstoffhaltigen Verunreinigung auf der Oberfläche hin. Durch EELS-Messungen konnte CO als Verunreinigung ausgeschlossen werden, da keine C-O-Streckschwingung bei ~ 250 meV für die Si(100)-(2x1)/NO-Oberfläche beobachtet wurde. So kann nur eine CO_2 -Desorption für die $m/e = 12$ -Signalintensität verantwortlich gemacht werden. Durch die oben schon beschriebene Dissoziation des NO auf der Oberfläche kam es zur Ausbildung von Siliziumnitridstrukturen, die durch thermische Verfahren nicht mehr von der Oberfläche entfernt werden konnten. Dadurch war ein häufiger Probenwechsel erforderlich, was eine Vergleichbarkeit der Daten erschwert.

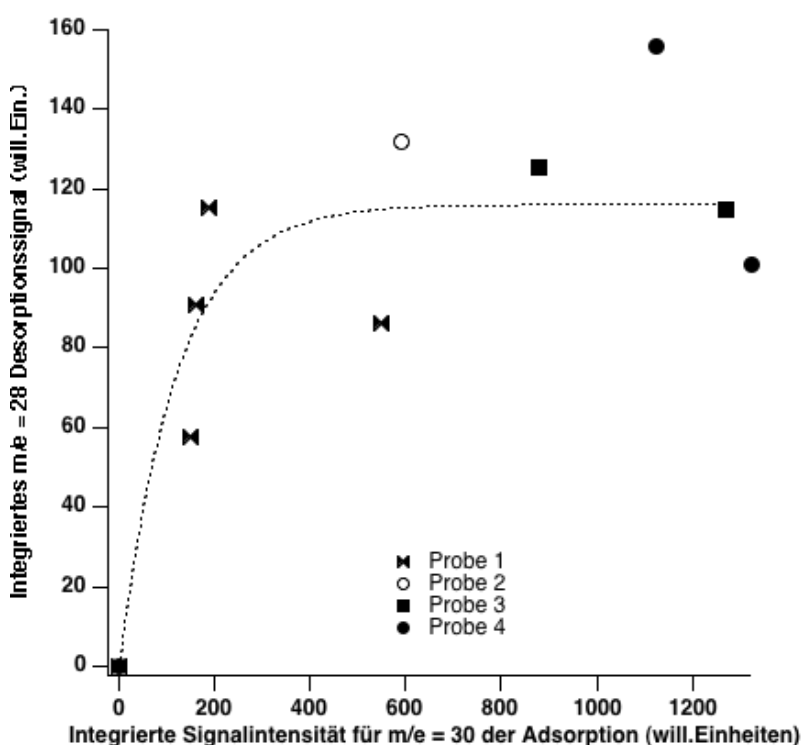


Abb. 17 Darstellung der integrierten Signalintensität der Desorption für $m/e = 28$ (N_2) als Funktion der integrierten Signalintensität der Adsorption für $m/e = 30$ (NO), jeweils angegeben in willkürlichen Einheiten. $T_{ad} \approx 95$ K für die unterschiedlichen Proben 1 bis 4.

3. Experimentelle Ergebnisse

So zeigt der in Abb. 17 dargestellte Verlauf der $m/e = 28$ -Signalintensität als Funktion der adsorbierten NO-Menge große Streuung der Messwerte. Man erkennt dennoch deutlich das bereits erwähnte Sättigungsverhalten des Desorptionssignals als Funktion der adsorbierten NO-Menge.

Die in Abb. 55 (s. u.) dargestellte Kalibrierung der NO-Adsorptionsmenge (willkürliche Einheiten) auf Langmuireinheiten ergibt ein Verhältnis von: $[\text{will. Einheit}]/[L] \approx 66.7$. Die Sättigung der Oberfläche mit NO setzt ungefähr für eine NO-Adsorptionsmenge von ~ 200 (will. Einheiten)_{ad} bzw. ~ 3 L ein.

Eine weitere Möglichkeit der Rekombination der NO Dissoziationsprodukte ist die Bildung von NO_2 mit der Masse $m/e = 46$. Dieses konnte im Rahmen dieser Arbeit für die Desorption von einer Si(100)-(2x1)-Oberfläche nicht beobachtet werden. Wie oben beschrieben, kann neben der dissoziativen NO-Adsorption auch teilweise molekulare NO-Adsorption für Adsorptionstemperaturen von 95 K auftreten. Die gebildeten Dissoziationsprodukte können teilweise rekombinieren zu Stickstoff und verschiedenen Stickstoffoxiden und desorbieren, oder als Dissoziationsprodukte Si_3N und Si-O-Si auf der Oberfläche verbleiben.

3.4.2 EELS

EELS-Spektren von der Si(100)-(2x1)/NO-Oberfläche sind in Abb. 18 dargestellt.

Die EELS-Spektren für das Si(100)-(2x1)/NO-System b und d bewegen sich bezüglich der NO-Bedeckung im Sättigungsbereich mit Adsorptionstemperaturen von 93 K in Spektrum b und 95 K in Spektrum c. Beide Spektren weisen für eine Primärenergie des Elektronenstrahls von 5.1 eV Verlustpeaks bei 50, 78, 115 und 220 meV auf. Spektrum a gehört zur rekonstruierten Si(100)-(2x1)-Oberfläche mit geringen Spuren dissoziierten Wassers, was an der charakteristischen Si-OH-Schwingung bei 100 meV und der Si-H-Streckschwingung bei 255 meV zu erkennen ist.

Spektren b und c repräsentieren die NO/Si(100)-(2x1)-Oberfläche für geringfügig unterschiedliche Adsorptionstemperaturen, wie oben bereits erwähnt, wobei Spektrum c schon eine Ausbildung des 124 meV Peaks aufweist, welcher der asymmetrischen Streckschwingung des Si-O-Si zugeordnet wird [YIN1988] und damit auf eine schon fortgeschrittenere Dissoziation des NO im Vergleich zu Spektrum b hinweist. Spektrum d lässt die Bildung eines ausgeprägten Verlustes für diese Verlustenergie erkennen, für zum einen eine photochemisch angeregte Oberfläche und eine auf 500 K geheizte Oberfläche zum anderen. Der 95-106 meV-Verlustbereich, welcher in den Spektren c-d vorhanden, aber nicht aufgelöst ist, setzt sich zusammen aus der symmetrischen Streckschwingung der Si-O-Si-Spezies und der asymmetrischen in-plane Streckschwingung des fast planaren Si_3N . Der

3. Experimentelle Ergebnisse

~50–55 meV-Verlustpeak wird der in-plane/out-of-plane-Biegeschwingung der Si-O-Si-Spezies und der symmetrischen “breathing mode” des Si_3N zugeschrieben [YIN1988] [YIN1989].

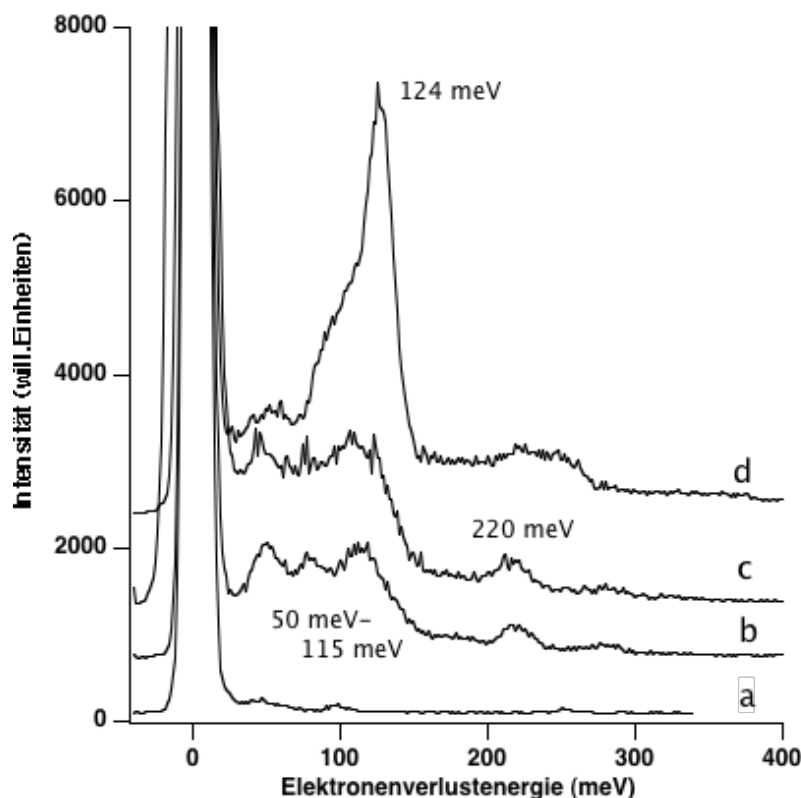


Abb. 18 EELS-Spektren von $\text{Si}(100)-(2\times 1)/\text{NO}$ -Oberflächen mit $U_p = 5.1 \text{ eV}$;

d) $\text{NO}_{ad}=1818$, $T_{ad} = 93 \text{ K} + 10^{18} \text{ Photonen/cm}^2$; c) $\text{NO}_{ad}=233$, $T_{ad} = 95 \text{ K}$;

b) $\text{NO}_{ad}=1530$, $T_{ad} = 93 \text{ K}$; a) unbedeckte $\text{Si}(100)-(2\times 1)$ -Oberfläche

Ying et al. haben NO auf einer $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ -Oberfläche untersucht und Verlustenergien von 46, 78, 102, 115, 188 und 224 meV beobachtet. Die 188 und 224 meV-Verluste entsprechen den internen NO-Streckschwingungen des molekular adsorbierten NO zum einen auf Brücken- und zum anderen auf “a-top”-Plätzen. Die 46 meV und 78 meV-Peaks entsprechen Streckschwingungen des molekular adsorbierten NO gegen die Siliziumoberfläche für beide oben erwähnten Adsorptionsplätze. Der 102 meV Peak entspricht der asymmetrischen Streckschwingung der N-Si-Bindung und kann als Zeichen dissoziativer Adsorption angesehen werden ebenso wie der 115 meV Verlustpeak, der durch eine asymmetrische Streck-schwingung der O-Si-Bindung entsteht. Demzufolge liegt NO auf einer $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ -Oberfläche sowohl dissoziiert als auch molekular adsorbiert vor.

3. Experimentelle Ergebnisse

Der im Rahmen dieser Arbeit für das System Si(100)–(2x1)/NO in den Spektren b und c bei 220 meV beobachtbare Peak wird demzufolge molekular adsorbiertem NO zugesprochen, wobei auf der Si(100)–(2x1)–Oberfläche nur ein NO-Adsorptionsplatz zur Verfügung steht, erkennbar an nur einer NO-Streckschwingung. Die Ausbildung eines Verlustes bei 124 meV in Spektrum d wird ebenfalls von Ying et al [YIN1988] für die NO/Si(111)–(7x7)–Oberfläche berichtet und ist mit der Zuordnung zu einer asymmetrischen Si–O–Si–Streckschwingung, wie oben angedeutet, Zeichen fortschrittender NO-Dissoziation.

Die EELS-Spektren geben somit zusammen mit den TPD-Ergebnissen Hinweise auf sowohl dissoziative Adsorption des NO auf der Si(100)–(2x1)–Oberfläche für Adsorptionstemperaturen im Bereich von 95 K, als auch auf molekulare Adsorption, was hauptsächlich durch den 220 meV-Verlust im EELS unterstützt wird.

Eine der zu beantwortenden Fragen ist, ob die Alkalikoadsorption und die dadurch induzierte Veränderung der elektronischen Struktur des Substrates die Photochemie für das Adsorbat NO verändert. Die Entstehung neuer Photoreaktionskanäle für das Alkalisystem ist daher nur im Vergleich der Photochemie des Systems Si(100)–(2x1)/NO mit dem System Cs/Si(100)–(2x1):H/NO möglich. Unterschiedliche Photoausbeuten, Wirkungsquerschnitte und Geschwindigkeitsverteilungen der photodesorbierenden Partikel im ToF können Aufschluss über den photochemischen Prozess liefern. Daher aber zunächst zur Photochemie des Si(100)–(2x1)/NO-Systems.

3.4.3 Photochemie

Die Thermodesorptionsspektren der Massen $m/e = 30$ (NO), $m/e = 28$ (N_2) und $m/e = 44$ (N_2O) für das Postbestrahlungssystem Si(100)–(2x1)/NO sind in Abb. 19, Abb. 20 und Abb. 21 dargestellt.

Die Grundlinien der jeweiligen Spektren werden auf den sich einstellenden Hintergrunddruck nach der Desorption angeglichen, da sich bei der Anfangstemperatur des Thermodesorptionspektrums schon teilweise beginnende Desorption zeigt. Weiterhin sind die Spektren zu einer Fehlerfunktion gefittet, um Effekte der limitierten Pumpgeschwindigkeit für das System auszugleichen.

Die semilogarithmische Auftragung der aus den TPD-Signalintensitäten errechneten Teilchenzahlen als Funktion der Photonenzahl ergibt den Wirkungsquerschnitt für die Photodissoziation bzw. Photodesorption (vgl. 3.10.1).

Es ergeben sich für die Signale der Massen $m/e = 30$, $m/e = 28$ und $m/e = 44$ Wirkungsquerschnitte für die Photodesorption bzw. Photodissoziation im Bereich von $\sigma_{ph} \approx 10^{-21}$.

3. Experimentelle Ergebnisse

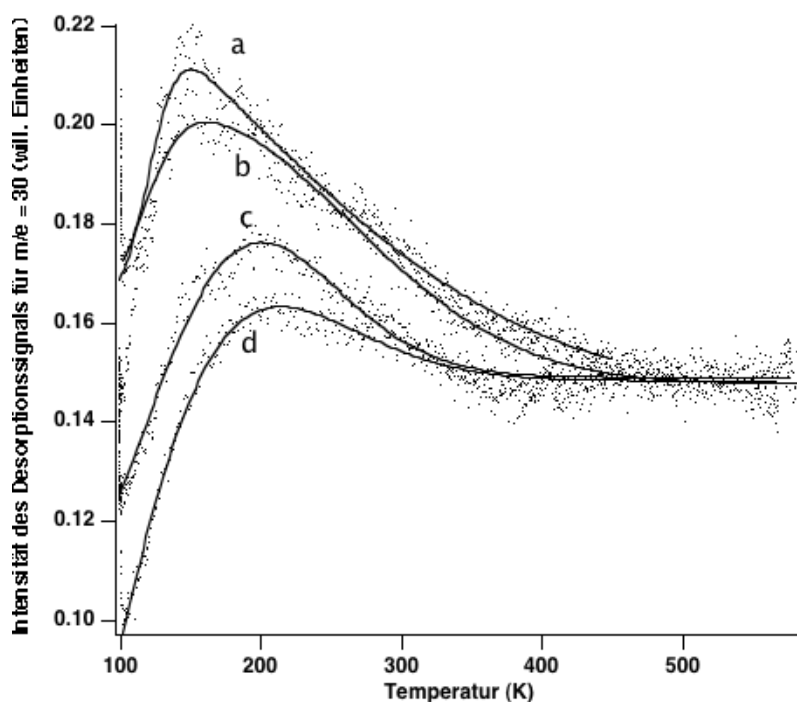


Abb. 19 Desorptionsspektren für $m/e = 30$ (NO) von photochemisch behandelten Si(100)-(2x1)/NO-Oberflächen:; a) ohne Photonen; b) $NO_{ad}=1289$, $T_{ad}=97$ K, 3.2×10^{18} Photonen/cm² (6.4 eV); c) $NO_{ad}=1392$, $T_{ad}=97$ K, 2.0×10^{19} Photonen/cm²; d) $NO_{ad}=1379$, $T_{ad}=97$ K, 6.3×10^{19} Photonen/cm²

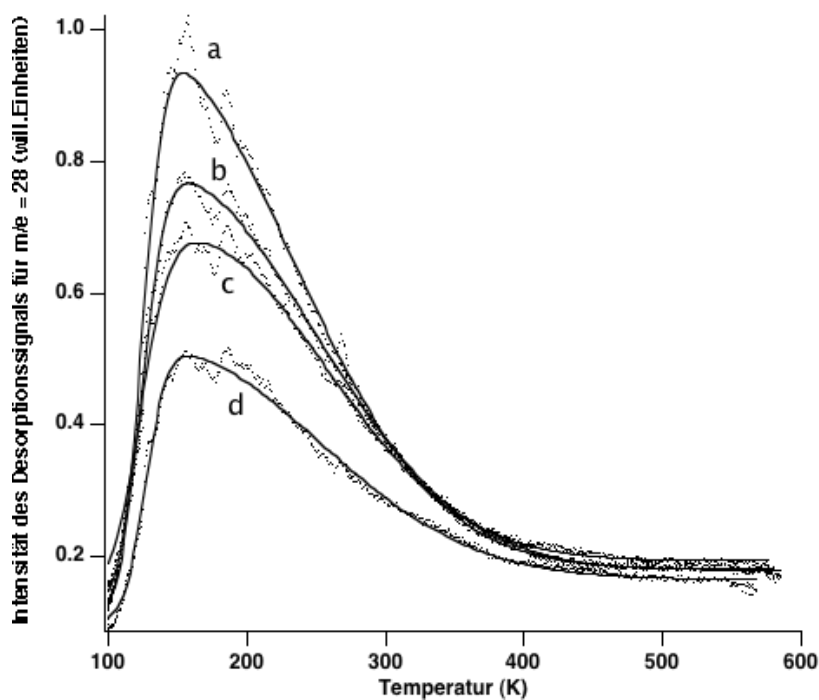


Abb. 20 Desorptionsspektren für $m/e = 28$ (N₂) von photochemisch behandelten Si(100)-(2x1)/NO-Oberflächen: a), b), c) und d) siehe Abb.:19

3. Experimentelle Ergebnisse

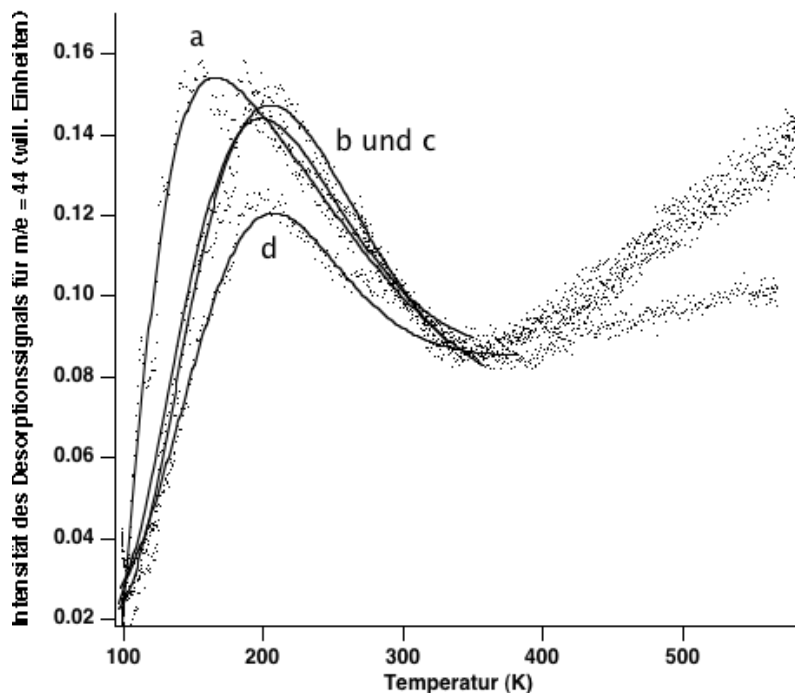


Abb. 21 Desorptionsspektren für $m/e = 44$ (N_2O) von photochemisch behandelten $Si(100)-(2 \times 1)/NO$ -Oberflächen: a) b), c) und d) siehe Abb.:19

Der Anteil der Photodissoziation am gesamten Photoprozess ist prinzipiell bestimmbar über Peakintensitätszunahmen der für die Photodissoziationsprodukte charakteristischen Verluste im EELS. So könnte eine quantitative Auswertung der Zunahme der Peakintensität des 124 meV-Verlustpeaks (vgl. Abb. 18) als Funktion der Photonenzahl Aussagen über den Anteil der Photodissoziation liefern.

Da bei den in dieser Arbeit erreichbaren Adsorptionstemperaturen von 93 K teilweise dissoziative Adsorption des NO stattfindet und die Oberfläche nicht mehr vollständig von NO-Dissoziationsprodukten befreit werden konnte, war eine Abschätzung der Menge produzierter photoinduzierter Dissoziationsprodukte mittels EELS nicht vielversprechend.

Eine weitere Möglichkeit besteht in einer quantitativen Auswertung des Si-O-Desorptionssignals im TPD. Ein Desorptionsspeak für $m/e = 16$ bei ~ 980 K kann dabei der Desorption der Siliziumoxidschicht zugeordnet werden, welche durch Dissoziation des NO auf der Oberfläche entsteht.

Die Postbestrahlungsspektren zeigten eine Erhöhung der Signalintensität bei $m/e = 16$, was einer photoinduzierten NO-Dissoziation zugesprochen werden kann. Eine quantitative Aussage, bezogen auf das Verhältnis Photodissoziation/Photodesorption, ist aber im Rahmen der erreichbaren Messgenauigkeit nicht möglich.

3. Experimentelle Ergebnisse

Ein Vergleich mit den ToF-Daten (vgl. Abb. 25) lässt den Schluss zu, dass die Verringerung des Signals für $m/e = 44$ für das Postbestrahlungsspektrum auf Photodissoziation zurückgeführt werden kann, da nur eine sehr geringe Intensität im ToF für photodesorbierendes N_2O beobachtet werden konnte. Weiterhin ist für $m/e = 28$ Photodesorption wahrscheinlicher als Photodissoziation, da mit einer Bindungsenergie der Dreifachbindung im N_2 Molekül von $\Delta E = -945$ kJ/mol [HOL1985] eine Dissoziation als eher unwahrscheinlich gelten kann.

Unberücksichtigt gelassen bei der Berechnung der Photoreaktionsquerschnitte ist der Effekt der Readsorption.

3.4.4 ToF

Die Abb. 22 und Abb. 23 zeigen ToF-Spektren für $m/e = 28$ von der Si(100)-(2x1)/NO-Oberfläche.

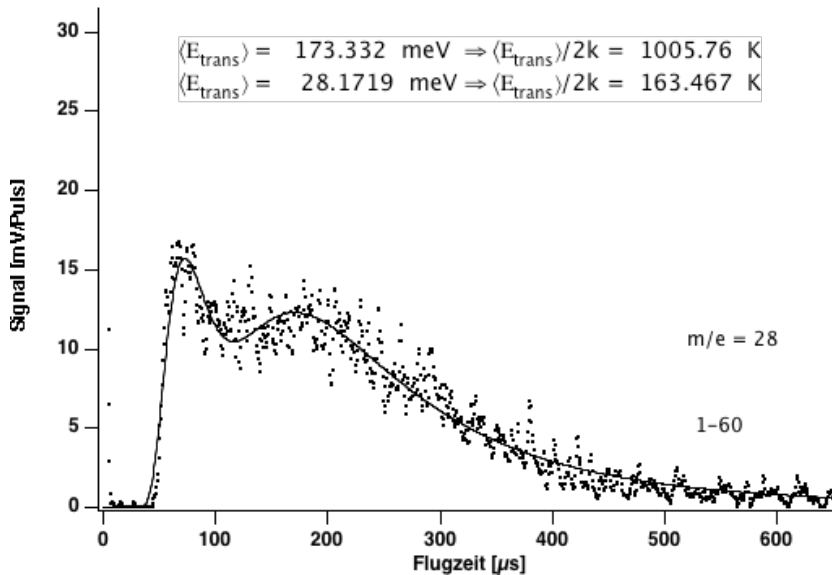


Abb. 22 ToF-Signal für $m/e = 28$ (N_2) für die Photodesorption von einer Si(100)-(2x1)/NO-Oberfläche aufgenommen mit einer Lichtintensität von $9 \text{ mJ/Puls} \cdot \text{cm}^2$ für die Pulse:1-60. Ausrichtung des QMS entlang der Oberflächennormale.

Die Lichtintensität für die $m/e = 28$ Spektren wurde zu $9 \text{ mJ/Puls} \cdot \text{cm}^2$ bestimmt. Die Spektren für $m/e = 28$ zeigen eine bimodale Geschwindigkeitsverteilung für die ersten 60 Laserpulse (vgl. Abb. 22 mit $\langle E_{\text{trans}} \rangle_{\text{schnell}} = 173 \text{ meV}$ und $\langle E_{\text{trans}} \rangle_{\text{langsam}} = 28 \text{ meV}$). Ein beobachteter genereller Trend ist, dass sich die Translationsenergie $\langle E_{\text{trans}} \rangle_{\text{schnell}}$ für die schnelle Komponente mit steigender Anzahl der Laserpulse zu kleineren Energien und die der langsamen Komponente $\langle E_{\text{trans}} \rangle_{\text{langsam}}$ zu höheren Energien verschiebt.

3. Experimentelle Ergebnisse

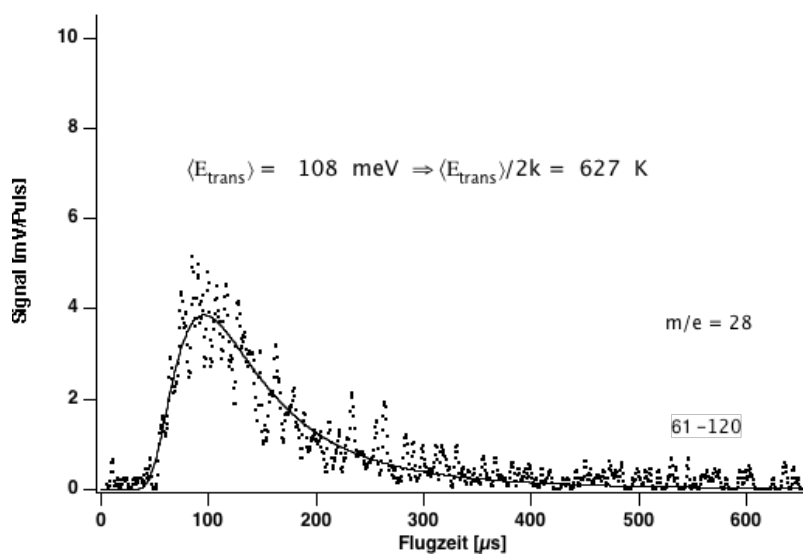


Abb. 23 Entsprechend Abb.:22 für die Pulse:61-120

Nach etwa 60 Laserpulsen kann in einem zweiten Spektrum (vgl. Abb. 23) keine klare bimodale Verteilung mehr beobachtet werden und das Spektrum kann mit einer einfachen modifizierten Boltzmannverteilung gefittet werden. Die entsprechende Translationsenergie ergibt sich zu $\langle E_{\text{trans}} \rangle = 108 \text{ meV}$.

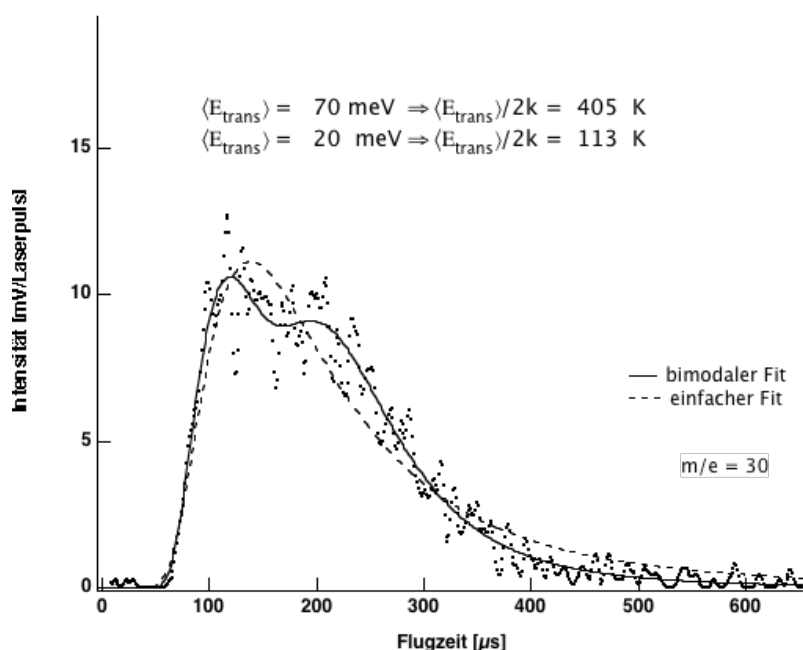


Abb. 24 ToF-Signal für $m/e = 30$ (NO) für die Photodesorption von einer Si(100)-(2x1)/NO-Oberfläche aufgenommen mit einer Lichtintensität von $13 \text{ mJ/Puls} \cdot \text{cm}^2$.

Ein ähnliches Verhalten wird für die Photodesorption von N_2O von einer Si(100)-(2x1)-Oberfläche von Kato et al. [KAT1997] beobachtet. Dort wird die Veränderung

3. Experimentelle Ergebnisse

der Translationsenergie für die schnelle Komponente mit einer Weiteroxidation der Oberfläche und einer daraus resultierenden Veränderung des Chemisorptionsadsorptionsplatzes für N_2O erklärt. Die Existenz der langsamen Komponente wird physisorbierten N_2O -Spezies zugeschrieben.

Das in Abb. 24 dargestellte Spektrum für $m/e = 30$ ist gefittet zum einen mit einer bimodalen Funktion und vergleichend mit einer einfachen modifizierten Maxwell-Boltzmann-Funktion. Es zeigt sich, dass die bimodale Geschwindigkeitsverteilung mit Translationsenergien $\langle E_{\text{trans}} \rangle_{\text{schnell}} = 69 \text{ meV}$ für die schnelle Komponente und $\langle E_{\text{trans}} \rangle_{\text{langsam}} = 20 \text{ meV}$ für die langsame Komponente die Daten besser repräsentiert, als der einfache modifizierte Maxwell-Boltzmann-Fit. Diese Spektren sind mit einer höheren Laserlichtintensität von $13 \text{ mJ/Puls} \cdot \text{cm}^2$ im Vergleich zu den N_2 Spektren aufgenommen.

Das in Abb. 25 dargestellte ToF-Spektrum zeigt die Dichteverteilung für $m/e = 44$, aufgenommen mit einer Laserlichtintensität von $5 \text{ mJ/Puls} \cdot \text{cm}^2$.

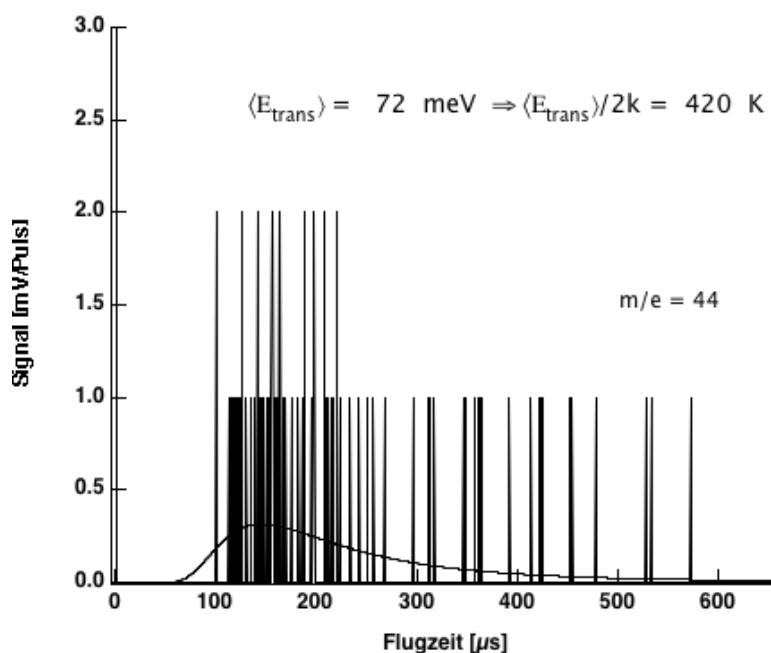


Abb. 25 ToF-Signal für $m/e = 44$ (N_2O) für die Photodesorption von einer $\text{Si}(100)-(2 \times 1)/\text{NO}$ -Oberfläche aufgenommen mit einer Lichtintensität von $5 \text{ mJ/Puls} \cdot \text{cm}^2$.

Die Intensität dieses Spektrums ist um mehr als eine Größenordnung geringer als für die Massen $m/e = 30$ und $m/e = 28$. Für das System $\text{NO}/\text{Ag}(111)$ haben Natze et al. [NAT1988] die Ausbeute photogenerierten N_2O 's im Vergleich zu photodesorbiertem N_2 ebenfalls im $\leq 3\%$ Bereich angegeben. Die Translationsenergie für die Teilchen mit $m/e = 44$ ergibt sich zu $\langle E_{\text{trans}} \rangle = 72 \text{ meV}$.

3. Experimentelle Ergebnisse

Eine klare Zuordnung, ob es sich beim Signal für $m/e = 44$ um desorbierendes N_2O oder CO_2 handelt, kann nicht getroffen werden.

3.5 Cs auf der wasserstoffbedeckten Si(100)-(2x1):H

Für die rekonstruierte Si(100)-(2x1)-Oberfläche bleibt die Oberflächenperiodizität für Alkaliadsorptionen bis zu 1 ML ungestört [UHR1991]. Es können sich wohlgeordnete Überstrukturen von 0.5 oder 1 ML Alkalibedeckung ausbilden mit einem oder zwei Alkaliatomen pro 2x1 Einheitszelle.

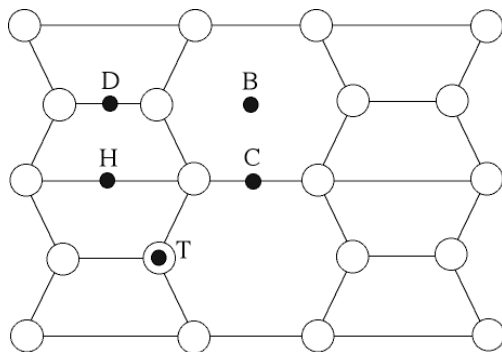


Bild 12 Adsorptionsplätze für Alkaliatome auf der Si(100)-(2x1)-Oberfläche

Generell existieren fünf verschiedene für Alkali-Atome besetzbare Adsorptionsplätze auf der Si(100)-(2x1)-Oberfläche, bezeichnet mit H (pedestal), B, C, D und T. Die Plätze B und C (cave), zwischen den Dimerreihen kommen auf Grund der Größe der Cäsiumatome für die Besetzung nicht in Frage. Bevorzugt werden H-Plätze von Cäsium besetzt, wobei Cäsiumketten gebildet werden, die auf den Dimerreihen sitzen.

Auf den Einfluss der Alkalikoabsorption auf die Bandstruktur der Siliziumoberfläche wurde bereits in den Grundlagen zur Bandverbiegung hingewiesen. Ein wesentlicher Effekt lag zudem in der Veränderung der Siliziumaustrittsarbeit, dieser ist für die Bedeckung mit einer halben Monolage Cäsium am größten. Wie bereits erwähnt, werden für Bedeckungen mit 1/2 ML und 1 ML in der Siliziumbandlücke Bänder ähnlich den bindenden und antibindenden Dimer-dangling-bond-Bändern gebildet mit dem Unterschied, dass ein bzw. zwei Elektronen mehr in der Silizium-Einheitszelle sind, und somit ein halb oder ganz gefülltes antibindendes π^* -Band entsteht.

Theoretische Berechnungen der Ladungsdichte ergeben, dass das Alkali-s Elektron zu einem hohen Anteil auf dieses antibindende dangling-bond-Band übertragen wird.

Die Si(100)-(2x1)-Oberfläche ist metallisch für 1/2 ML Cäsium mit einem halb gefüllten Band und halbleitend für eine Bedeckung mit 1ML und einem ganz gefüllten π^* -Band. Der metallische Charakter für die halbe Monolage entspricht aber eher ei-

3. Experimentelle Ergebnisse

ner "metallischen Silizium"-Oberfläche als einer metallischen Alkali-Überstruktur, was durch das in den Grundlagen erläuterte ViGS-Modell einsichtig ist [UHR1991] [CIR1986].

Die Kalibrierung der Alkalibedeckung ist schwer. Üblicherweise kann über die Austrittsarbeit eine Abschätzung erfolgen, da für eine halbe Monolage die Austrittsarbeit minimiert ist [UHR1991].

3.5.1 TPD

Ein Thermodesorptionsspektrum von Cäsium (vgl. Abb. 26) gibt Hinweis auf drei unterschiedliche Cäsium-Spezies auf einer wasserstoffpassivierten Si(100)-(2x1)-Oberfläche. Entsprechend den Beobachtungen von Minami et al. [MIN1995] zur Kaliumumdesorption von einer Si(100)-(2x1):H-Oberfläche werden die hier beobachteten Desorptionspeaks mit α und γ und der Hochtemperaturpeak als Submonolagenpeak bezeichnet.

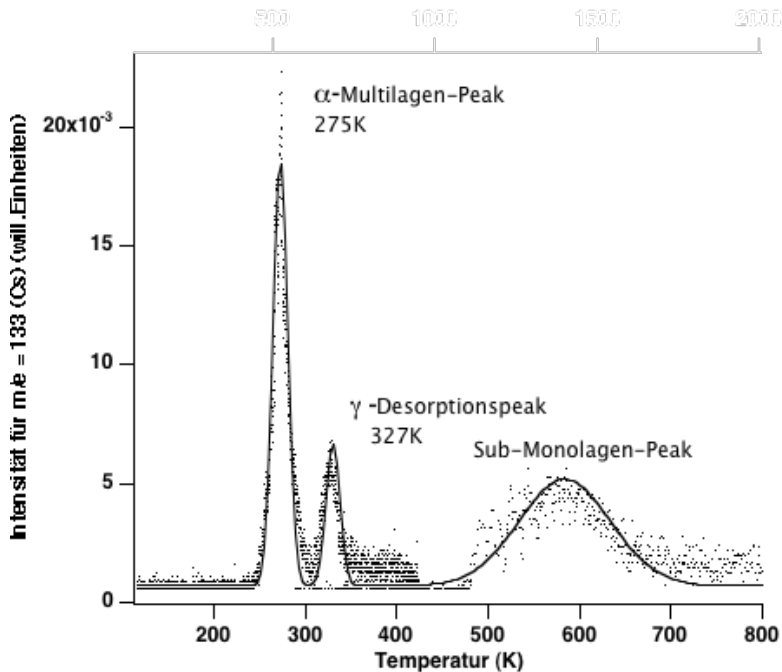


Abb. 26 Cäsiumdesorption ($m/e = 133$) von einer Cs/Si(100)-(2x1):H-Oberfläche mit $T_{ad} = 100$ K, $\theta_{Cs} \approx 2$ ML und einer Heizrate von 1 K/s.

Dabei entspricht der α -Peak der Desorption aus den Cäsiummultilagen. Der γ -Peak geht im Falle der kaliumbedeckten Si(100)-(2x1):H-Oberfläche einher mit gleichzeitiger Wasserstoffdesorption und wird daher der Desorption aus einem Kaliumhydridkomplex zugeordnet. Entsprechendes wird hier für die mit Cäsium bedeckte Oberfläche angenommen. Der Submonolagenpeak saturiert und wird daher der Desorption aus der ersten Monolage zugeordnet.

3. Experimentelle Ergebnisse

Im Falle des kaliumbedeckten Systems wird die Sättigungsbedeckung von Kalium auf der Si(100)-(2x1):H-Oberfläche mit ~ 0.85 ML angegeben, im Vergleich zur nicht wasserstoffbedeckten Si(100)-(2x1)-Oberfläche mit $\theta_K=1$. Erklärt wird dieses durch die sich verringernde Bindungsenergie $E_b(\text{Si-K})$ der Silizium-Kalium-Bindung mit zunehmender lateraler Wechselwirkung zwischen den Kaliumatomen für höhere Bedeckungen und die nur leichte Bindungsschwächung der Si-H Bindung, was insgesamt zu einer Verringerung der Gesamtreaktionswärme der Verdrängungsreaktion $\text{Si-H} + \text{K} \rightarrow \text{Si-K} + \text{H}$ führt.

Eine ähnliche Tendenz wird auch für das Cäsium-System erwartet, so dass nicht von einer Cäsium-Sättigungsbedeckung von einer Monolage ausgegangen werden kann, sondern mit einer Sättigungsbedeckung im Falle der wasserstoffpassivierten Oberfläche von $\theta_{\text{Cs}} < 0.85$.

3.5.2 EELS

Ein typisches EELS-Spektrum für die Cs/Si(100)-(2x1):H Oberfläche ist in Abb. 27, Spektrum b, dargestellt.

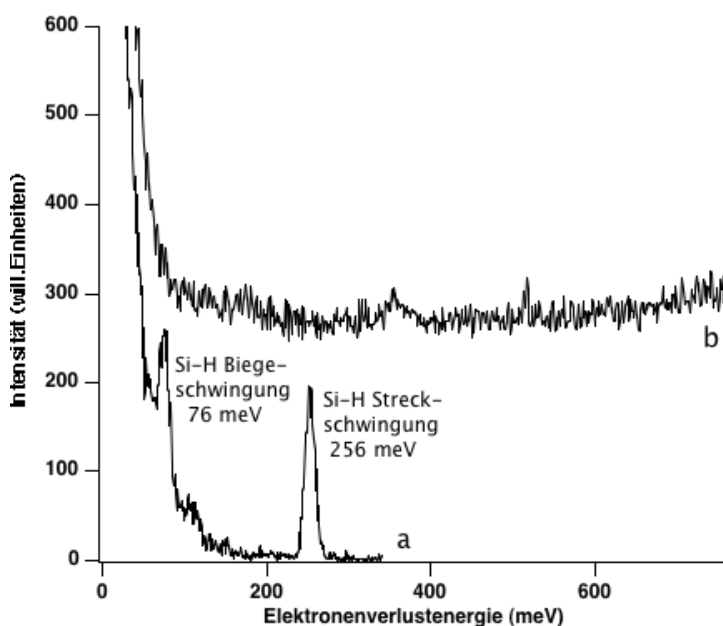


Abb. 27 EELS-Spektrum von b) einer Cs/Si(100)-(2x1):H-Oberfläche und a) einer Si(100)-(2x1):H-Oberfläche. Beide aufgenommen mit $U_p=9.2$ eV; a) Si(100)-(2x1):H; b) Cs/Si(100)-(2x1):H, $\theta_{\text{Cs}}=7.8$ (willk. Einheiten) bzw. 6.5 ML (Kalibrierung s.u.)

Man erkennt in Spektrum a für die wasserstoffbedeckte Siliziumoberfläche die charakteristische Si-H-Biegeschwingung bei ~ 76 meV und die Si-H-Streckschwingung

3. Experimentelle Ergebnisse

bei ~ 256 meV. Die Adsorption von Cäsium bei Temperaturen von 95 K und bei einer Bedeckungen von mehr als einer Monolage führt dann zu einem Spektrum ohne Verlustpeak im dargestellten Schwingungsverlustbereich bis 800 meV, was in Einklang steht zu EELS-Daten von Minami et al. [MIN1995] und Nishijima et al. [NIS1991] zu kaliumbedeckten Systemen. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Literaturdaten zu erhalten, wurde vergleichend auch das Kaliumsystem untersucht (s.u.). Doch zunächst zur cäsiumbedeckten Oberfläche.

In Abb. 28 sind EELS-Spektren für die cäsiumbedeckte Siliziumoberfläche im Bereich elektronischer Anregung dargestellt.

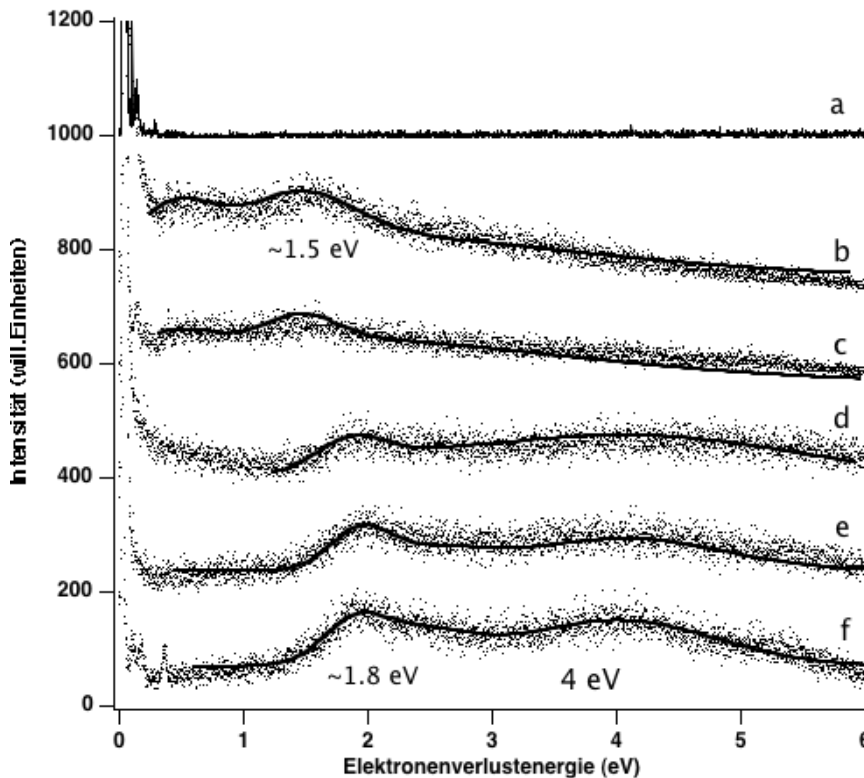


Abb. 28 EELS-Spektren im Bereich elektronischer Anregung von Cs/Si(100)-(2x1):(H)-Oberflächen für unterschiedliche Cs-Bedeckungen. Die Cs-Bedeckung ist in relativen Verhältnissen des Multilagen zum Submonolagenpeak angegeben.; a) Si(100)-(2x1):H, $U_p=8.0$ eV; b) $Cs_{\text{multi/sub}}=3/5$, $U_p=8.6$ eV; c) $Cs_{\text{multi/sub}}=4/5$, $U_p=8.0$ eV; d) $Cs_{\text{multi/sub}}=2.5$, $U_p=9.2$ eV; e) $Cs_{\text{multi/sub}}=3.8$, $U_p=9.1$ eV; f) $Cs_{\text{multi/sub}}=4.5$, $U_p=8.6$ eV

Die Zuordnung der Verlustpeaks und die Beschreibung als Plasmonenpeak stützt sich auf eine Untersuchung von H. Kondoh et al. für das System Cs/Al(111) [KON1995].

3. Experimentelle Ergebnisse

Spektrum a für die reine rekonstruierte Oberfläche in Abb. 28 zeigt einen Verlustpeak im Bereich 1.3 eV bei einer Energie des primären Elektronenstrahls von 8 eV, der hier nicht aufgelöst ist. Für das System Si(100)–(2x1) beobachten Gavioli et al. [GAV1995] einen Verlustpeak bei 1.25 eV und schreiben diese Anregung einem Interbandübergang zwischen Oberflächendimerbändern zu. Die Spektren c und f repräsentieren das System Cs/Si(100)–(2x1) und die Spektren b, d und e die wasserstoffterminierte Cs/Si(100)–(2x1):H-Oberfläche, was nur insofern eine Rolle spielt als für die wasserstoffterminierte Oberfläche die Submonolagenpeakintensität im TPD, wie oben erwähnt, kleiner ist. Die Cäsiumbedeckungen sind in relativen Intensitäten des TPD-Multilagenpeaks zum Submonolagenpeak angegeben. Der in Spektrum b und c bei 1.5 eV liegende Verlustpeak verschiebt sich mit steigender Cäsiumbedeckung zu einer höheren Verlustenergie von 1.8 eV (Spektren d–f). Die Ausbildung eines weiteren Verlustpeaks bei ~4 eV lassen die Spektren d, e und f erkennen. Die kleineren Verlustpeaks in Spektrum f mit Verlustenergien von 350, 170 und 90 meV sind auf Spuren von Wasser auf der Oberfläche zurückzuführen.

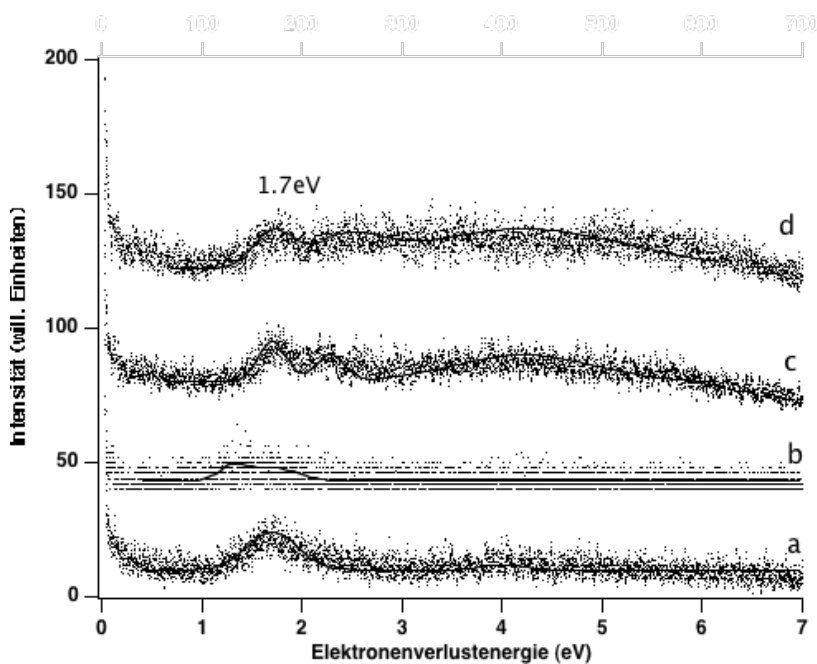


Abb. 29 EELS im Bereich elektronischer Anregung von K/Si(100)–(2x1)–Oberfläche. Eine Kalibrierung der Bedeckung wurde nicht vorgenommen. Die TPD Daten der Spektren a, b und c zeigen nur die Ausbildung eines Submonolagenpeaks mit steigender Bedeckung von a–c, Spektrum d zeigt Multilagensdesorption.

3. Experimentelle Ergebnisse

Kondoh et al. [KON1995] beobachteten eine entsprechende bedeckungsabhängige Peakbildung und Peakverschiebung für das System Cs/Al(111). Die Ausbildung eines deutlichen Verlustpeaks bei 2.5 eV für Cäsium auf Aluminium entspricht einer Bedeckung von einer halben Monolage. Die Bedeckung mit einer Monolage entspricht dann der Ausbildung einer Doppelschicht und geht einher mit der Existenz eines weiteren Verlustpeaks bei 3.5 eV. Für Bedeckungen, die kleiner sind als eine Schicht oder eine halbe Monolage, zeigt die Peakposition des niederenergetischen Plasmonenpeaks eine Rotverschiebung.

Für eine mit Kalium bedeckte Si(100)-(2x1)-Oberfläche gibt es Literaturdaten von Ishida et al. [ISH1985], welche einen Plasmonenpeak bei einer Energie von 1.7 eV beobachten. Um die Ergebnisse für die cäsiumbedeckte Oberfläche vergleichbar zu machen, wurde auch die mit Kalium bedeckte Oberfläche im Bereich elektronischer Anregung im Rahmen dieser Arbeit vermessen (vgl. Abb. 29).

Zurück zu Ishida: Für eine Kaliumbedeckung grösser als eine Monolage entstehen diesen Autoren zufolge metallische Oberflächenbänder. Die Anregung von Valenzelektronen innerhalb oder zwischen zwei Oberflächenbändern ist der Ursprung der im EELS beobachteten Oberflächenplasmonen. Theoretische Berechnungen (first principles band calculation) von Ishida et al. [ISH1985] ergeben einen Plasmonenpeak bei 1.5 eV, der einem Interbandübergang $a \rightarrow b$ entspricht, wobei a und b zwei von drei Alkalibändern nahe E_F sind. Die Bänder resultieren aus Alkali-s- und p-Orbitalen mit $a \equiv \text{Alkali-s}$, $b \equiv \text{Alkali-p}_x$ und $c \equiv \text{Alkali-p}_z$ Charakter. Das elektronische EELS spiegelt somit die elektronische Struktur in der Siliziumbandlücke unterhalb E_F wider.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen EELS Spektren zu der K/Si(100)-(2x1) Oberfläche (Abb. 29) lassen den Verlustpeak bei 1.7 eV erkennen, spiegeln somit die Ergebnisse von Ishida et al. wider. Dieses stützt die These, dass es sich bei dem für die Cs/Si(100)-(2x1):(H)-Oberfläche beobachteten Verlustes (1.5 eV–1.8 eV) um einen Oberflächenplasmonenpeak handelt.

Mit dem von Kondoh et al. vorgeschlagenen Doppelschichtmodell für die Ausbildung einer Monolage und unter der Annahme, dass für die Bedeckung der reinen Siliziumoberfläche mit Cäsium eine Sättigungsbdeckung von einer Monolage ausgebildet wird bzw. für die wasserstoffterminierte Oberfläche $\theta_{\text{Cs}} < 0.85$ gilt, können Aussagen zur Bedeckung der Oberfläche anhand der EELS-Daten getroffen werden.

So haben Spektren b und c, die noch eine Rotverschiebung des niederenergetischen Plasmonenpeaks aufweisen und noch keine Bildung des zweiten Plasmonenpeaks erkennen lassen, eine Bedeckung θ_{Cs} unterhalb einer Schicht. Spektrum d mit der Peakposition des niederenergetischen Plasmonenpeaks bei 1.8 eV, die sich auch für

3. Experimentelle Ergebnisse

höhere Bedeckungen θ_{Cs} nicht weiter verschiebt, kann somit einem Bedeckungsreich von $1/2 \cdot 1 \text{ ML} \leq \theta_{Cs} \leq 1 \text{ ML}$ zugeordnet werden. In f zeigt sich dann deutlich der 4 eV-Peak, der, folgt man der Argumentation von Kondoh, der Vervollständigung der ersten Monolage entspricht, so dass die Bedeckung für dieses System sicherlich mit $\theta_{Cs} \geq 1 \text{ ML}$ beschrieben werden kann.

3.5.3 Kalibrierung

In **Abb. 30** sind die Cäsiumdesorptionsspektren für unterschiedliche Bedeckungen dargestellt. Eine Auswertung der Signalintensitäten für steigende Cäsiumbedeckung zeigt, wie erwartet, ein Sättigungsverhalten für den Submonolagenpeak der Cäsiumbedeckung. Der γ -Peak saturiert ebenfalls, und nur der Multilagen-Peak wächst, wie erwartet mit steigender Cäsiumbedeckung.

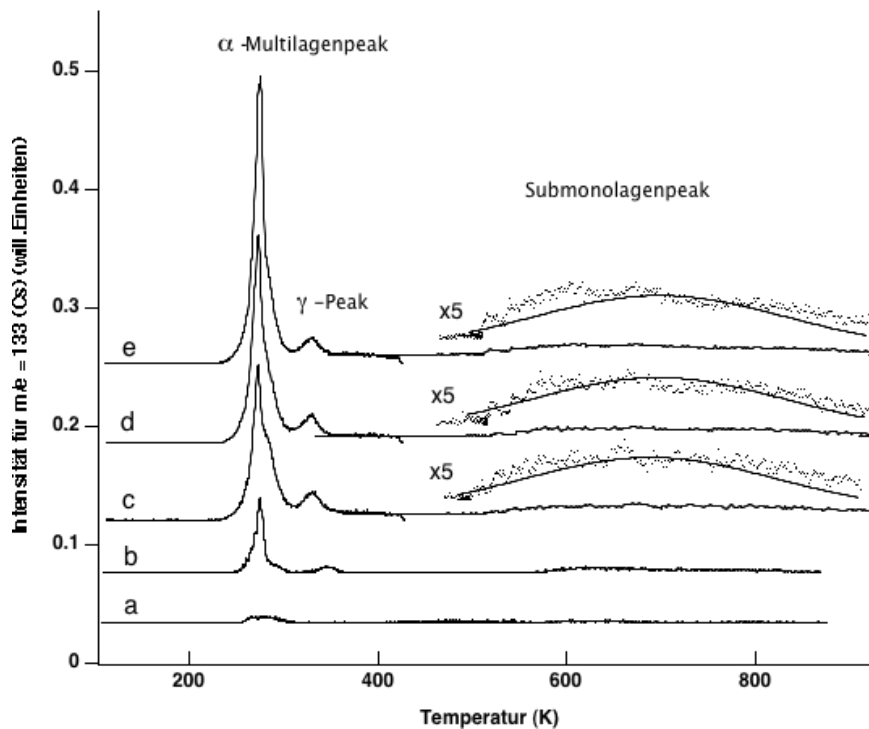


Abb. 30 Cäsium-($m/e=133$)-Desorption von einer $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H$ -Oberfläche, $T_{ad}=100 \text{ K}$, Heizrate 0.9 K/s und Cäsiumbedeckungen gegeben in willkürlichen Einheiten: a) $\theta_{Cs}=1.3$; b) $\theta_{Cs}=4.3$; c) $\theta_{Cs}=4.7$; d) $\theta_{Cs}=5.3$; e) $\theta_{Cs}=6.1$

Die Bestimmung der Cäsium-Absolutkonzentration wird mittels TPD über das Sättigungsverhalten des Submonolagenpeaks vorgenommen. Die aus den EELS-Daten

3. Experimentelle Ergebnisse

über die Verlustpeakpositionen zu ermittelnden Bedeckungen sind nicht so genau bestimmbar wie die aus TPD-Daten über Signalintensitäten zu erhaltenden Werte.

Somit wird die Bestimmung der integrierten Signalintensität des saturierten Submonolagenpeaks über den Temperaturbereich von 400–850 K zur Berechnung der Absolutkonzentration der Cäsiumbedeckung herangezogen.

Es ergibt sich für die reine Siliziumoberfläche mit $\theta_{\text{Cs}} = 1$ ML ein Wert von 1.2 (willkürliche Einheiten). Für die wasserstoffbedeckte Oberfläche wird ein Wert für θ_{Cs} erwartet, der höchstens 0.85 ML entspricht, tendenziell aber noch kleiner ist, da die repulsiven Kräfte zwischen den Alkaliatomen, die im Falle des K/Si(100)–(2x1):H-Systems die Bedeckung mit einer Monolage verhinderten, im Falle des Cs/Si(100)–(2x1):H-Systems noch stärker ausgeprägt sein sollen. Für das Cs/Si(100)–(2x1):H-System ergab sich ein Wert von 0.2 (willkürliche Einheiten). Die daraus resultierende Sättigungsbedeckung θ_{Cs} für eine wasserstoffbedeckte Siliziumoberfläche liegt damit im Bereich eines Sechstels einer Monolage.

Im weiteren Verlauf werden die Cäsiumbedeckungen in den gemessenen willkürlichen Einheiten angegeben und mit der entsprechenden Umrechnung in Monolageneinheiten versehen. Eine Begründung für dieses Vorgehen liegt darin, dass die Peakintensität des Submonolagenpeaks angegeben ist für den Temperaturbereich 400 K – 850 K, und somit der Teil der Cäsiumbedeckung oberhalb dieses Temperaturbereiches unberücksichtigt bleibt. Damit liegt ein Fehler im Kalibrierungsfaktor, der durch die Angabe der Signalintensitäten in willkürlichen Einheiten durchschaubarer gehalten wird.

3.6 D₂O auf der Cs / Si(100)-(2x1):H-Oberfläche

Die Abb. 31 zeigt ein D₂O-Thermodesorptionsspektrum von einer wasserstoffbedeckten Si(100)–(2x1):H Oberfläche im Vergleich mit einem D₂O Thermodesorptionsspektrum von einer Cäsium-koadsorbierten Oberfläche. Beide Spektren sind mit einer Heizrate von 0.34 K /s aufgenommen.

Die D₂O-Bedeckung für die cäsiummbedeckte Fläche (Spektrum b) beträgt $\theta_{\text{D}_2\text{O}} = 1,9$ ML unter der Annahme, dass 1 L D₂O \equiv 50 (will.Einheiten)_{des} und 1.8 (will.Einheiten)_{ad} entsprechen und der Haftkoeffizient für D₂O bei 95 K gleich eins ist [HEN2002].

3. Experimentelle Ergebnisse

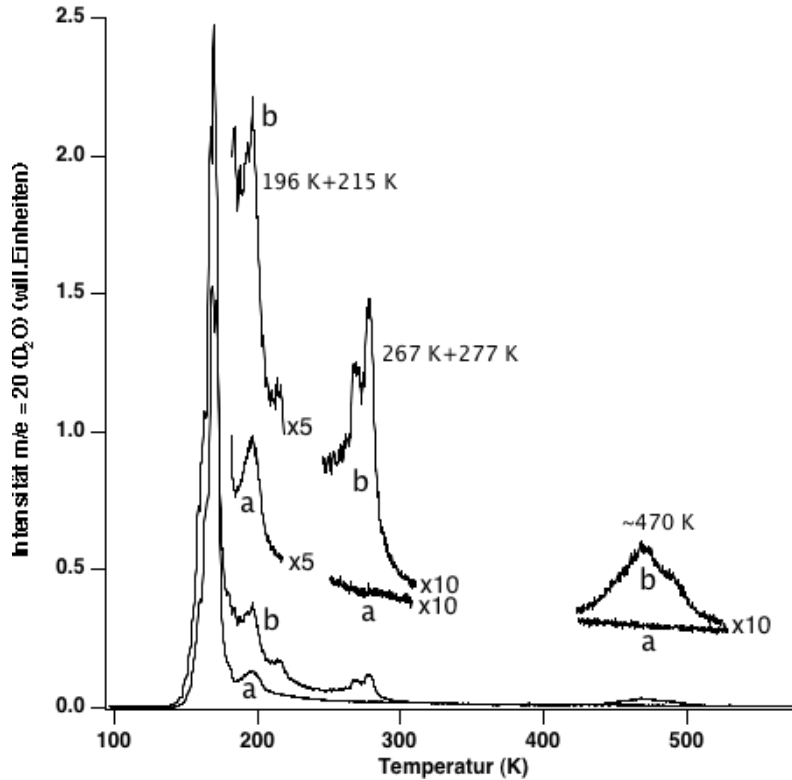


Abb. 31 D_2O -($m/e=20$)-Desorption von einer $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/D_2O$ -Oberfläche in Spektrum b; a) zum Vergleich: Desorption ($m/e=20$) von der $Si(100)-(2 \times 1):H/D_2O$ -Oberfläche; Heizrate für beide Spektren war 0.34 K/s und $T_{ad}=100$ K: a) $\theta_{D_2O} = 1,7$ ML; b) $\theta_{D_2O} = 1,9$ ML und $\theta_{Cs} = 5$ ML.

Die Kalibrierung der Wasserbedeckung erfolgt anhand eines Vergleiches zur Hintergrunddruckdosierung (vgl. Abb. 32). Die Cäsiumbedeckung ergibt sich zu $\theta_{Cs} = 6,2$ (will. Einheiten) ≈ 5 ML. Die Wasserbedeckung im Falle der $D_2O/Si(100)-(2 \times 1):H$ -Oberfläche (a) ergibt sich zu $\theta_{D_2O} = 1,7$ ML.

Die Multilagensdesorption zeigt für beide Systeme die gleiche Desorptionstemperatur von ~ 170 K, aber für das mit Cäsium bedeckte System schliesst sich eine D_2O -Desorption aus einem Kontinuum an D_2O Adsorptionszuständen an, das bis 290 K reicht und lokale Maxima bei 196 K und 215 K, 267 K und 277 K aufweist.

Weiterhin erkennt man bei ~ 470 K eine weitere D_2O Desorption für das Cäsiumko-adsorbatsystem, welche für die rein wasserstoffterminierte Oberfläche nicht besteht. Die zusätzlichen Desorptionspeaks für die mit Cäsium bedeckte Oberfläche im Bereich 220–290 K können aus der ein Cäsiumion bzw. Hydroxidion umgebenden Hydrathülle stammen. Entsprechendes wurde für Wasser auf einer kaliumbedeckten $Ru(001)$ -Oberfläche gefunden [THI1984].

Der D_2O -Hochtemperaturdesorptionspeak korreliert, wie in Abb. 56 gezeigt wird, mit einer Cäsiumdesorption. Für die Desorption von Wasser von einer $K/Si(100)-$

3. Experimentelle Ergebnisse

(2x1)/H₂O-Oberfläche fanden Hongo et al. [HON1994] ebenfalls dissoziative Adsorption des Wassers in die Dissoziationsprodukte OH und H, wobei ab ~520 K die Hydroxidgruppe zerfällt und ab ~ 800 K Siliziumoxidstrukturen ausgebildet werden. Auch wird für das System K/Pt(111)/H₂O Dissoziation des Wassers gefunden und Ausbildung von K-OH-Schichten [KLÜ1999].

3.6.1 Kalibrierung

In Abb. 32 ist die Kalibrierung des Signals für $m/e = 20$ (D₂O) dargestellt. Es ergeben sich unter der Annahme, dass der Haftkoeffizient für Wasser bei einer Adsorptionstemperatur von 95 K gleich eins ist [HEN2002], folgende Entsprechungen: $1.8 \text{ (will.Einheiten)}_{\text{ad}} = 1 \text{ L}$ und $50 \text{ (will.Einheiten)}_{\text{des}} = 1 \text{ ML}$. Damit entsprechen die willkürlichen Einheiten der Adsorption einer Langmuirangabe und die entsprechenden Einheiten der Desorption können dann als Bedeckung in Monolageneinheiten angegeben werden.

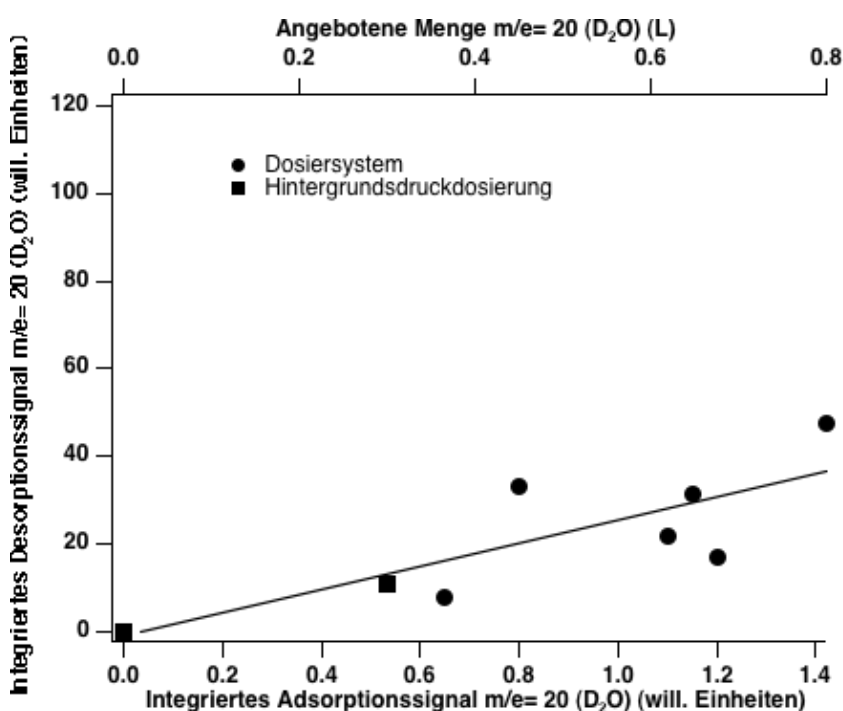


Abb. 32 Kalibrierung des Adsorptionssignals für $m/e = 20$ (D₂O) in will.Einheiten mittels Hintergrundsdruckdosierung in L über die Desorptionspeakintensität für das System Si(100)-(2x1):H/D₂O: $1.8 \text{ (will.Einheiten)}_{\text{ad}} = 1 \text{ L}$ und $50 \text{ (will.Einheiten)}_{\text{des}} = 1 \text{ ML}$.

3.6.2 TPD

In Abb. 33 sind D₂O-TPD-Spektren für das System Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O für konstante Cäsiumbedeckungen mit $\theta_{\text{Cs}} \approx 8.3 \text{ ML}$ mit Ausnahme von Spektrum c, welches

3. Experimentelle Ergebnisse

mit einer Cäsiumbedeckung von nur $\theta_{Cs} \approx 3 \text{ ML}$ aufgenommen wurde, mit von a bis e steigender D_2O -Bedeckung dargestellt. Man erkennt für sehr niedrige Wasserbedeckungen (Spektrum a), dass zunächst nur der Hochtemperaturpeak gebildet wird und somit adsorbiertes Wasser vollständig dissoziiert, solange Multilagencäsium vorhanden ist. Der D_2O -Peak bei $\sim 270 \text{ K}$ korrespondiert bezüglich der Desorptionstemperatur zur Cäsiumdesorption aus den Multilagen. Wasserdissoziation ist thermodynamisch für alle Alkalimetalle günstig, was erkennbar ist an einem Enthalpiegewinn für die Dissoziation des Wassers in OH_{ad} und H_{ad} [THI1987].

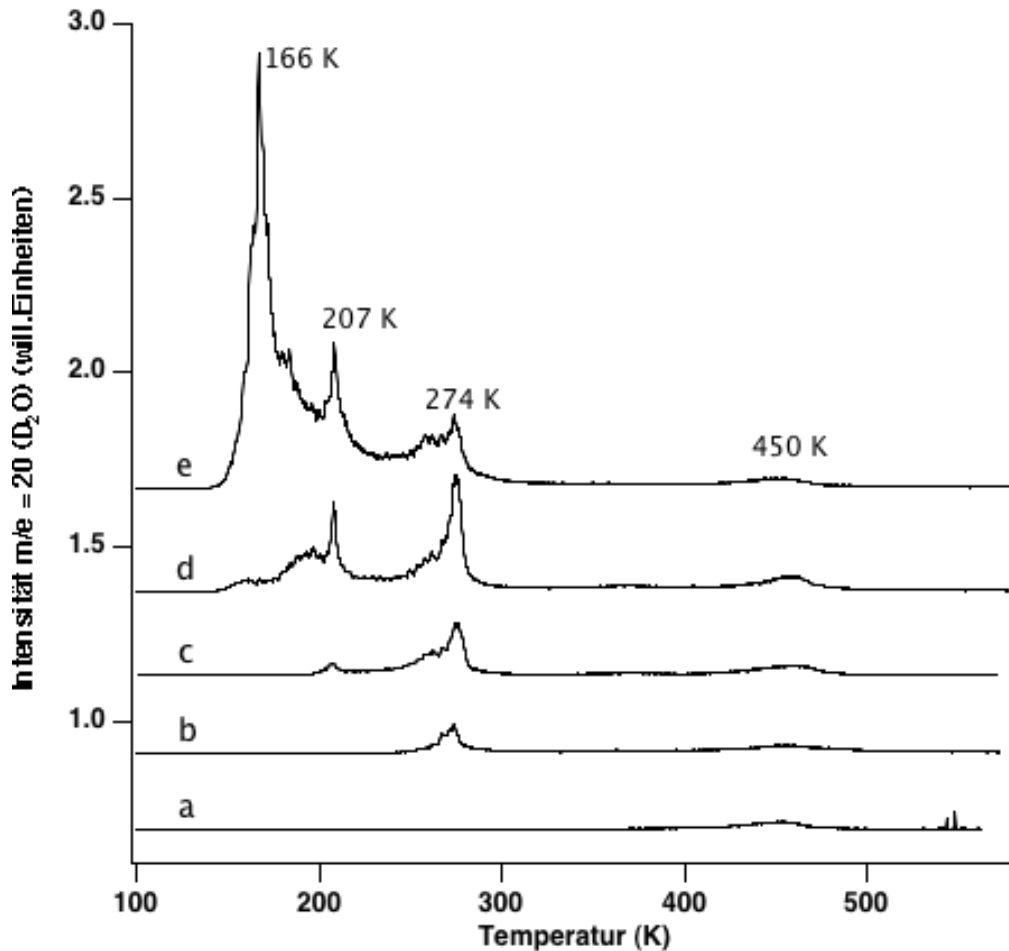


Abb. 33 D_2O -($m/e=20$)-Desorption von $\text{Cs}/\text{Si}(100)-(2 \times 1):\text{H}/\text{D}_2\text{O}$ -Oberflächen für konstante Cs-Bedeckung mit $\theta_{Cs} \approx 8.3 \text{ ML}$ (ausser c mit $\theta_{Cs} \approx 3 \text{ ML}$)
 e) $\theta_{\text{D}_2\text{O}} = 1.80 \text{ ML}$; d) $\theta_{\text{D}_2\text{O}} = 0.85 \text{ ML}$ c) $\theta_{\text{D}_2\text{O}} = 0.30 \text{ ML}$; b) $\theta_{\text{D}_2\text{O}} = 0.20 \text{ ML}$;
 a) $\theta_{\text{D}_2\text{O}} = 0.07 \text{ ML}$; $T_{\text{ad}} = 100 \text{ K}$

So wird z. B. für das System $\text{Na}/\text{Ru}(001)$ eine Wasserdissoziation für Adsorptionstemperaturen von 80 K beobachtet [DOE1983].

3. Experimentelle Ergebnisse

Wie in Abb. 34 dargestellt, wird die Bildung einer Spezies mit $m/e = 17$ für Desorptionstemperaturen oberhalb der Hochtemperaturdesorption des D_2O beobachtet. Dabei resultiert das Signal für $m/e = 17$ nicht aus einem Cracking-Prozess des Wassers im Ionisationsraum des Massenspektrometers, da die Intensität $m/e = 18$ in dem betrachteten Temperaturbereich oberhalb von 477 K kein Signal zeigt. Die Intensität des Signals für $m/e = 17$ als Funktion der Cäsiumbedeckung ist in Abb. 35 dargestellt.

Die dargestellte Cäsiumbedeckung (will. Einheiten) bezieht sich auf die integrierte Signalintensität des Hochtemperaturcäsiumpeaks und nicht auf die Gesamtcäsiumkonzentration der Oberfläche.

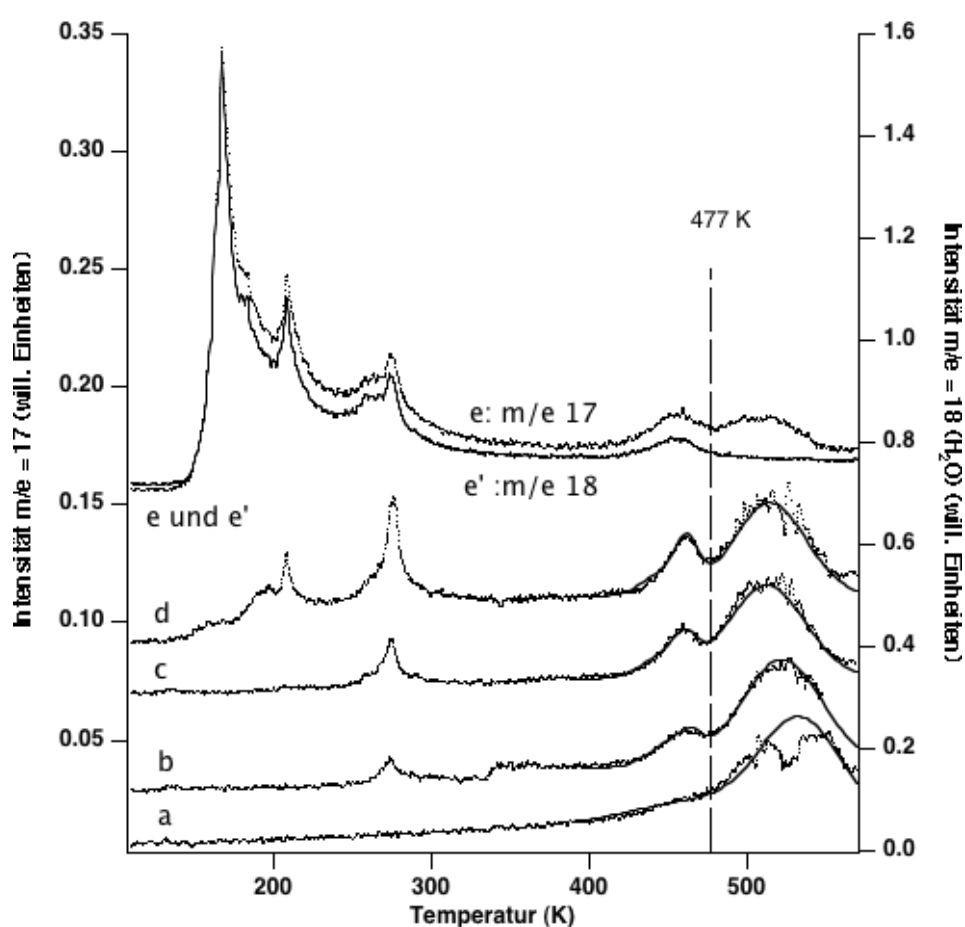


Abb. 34 Desorptionsspektren für $m/e = 17$ für die Desorption von einer $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/D_2O$ - Oberfläche für konstante Cs Bedeckung mit $\theta_{Cs} \approx 8.3$ ML (ausser c mit $\theta_{Cs} \approx 3$ ML) mit D_2O -Bedeckungen: e) $\theta_{D_2O} = 1.80$ ML; d) $\theta_{D_2O} = 0.85$ ML; c) $\theta_{D_2O} = 0.33$ ML; b) $\theta_{D_2O} = 0.20$ ML; a) $\theta_{D_2O} = 0.07$ ML

3. Experimentelle Ergebnisse

Die Signalintensität für $m/e = 17$ bezieht sich ebenfalls auf den Hochtemperaturpeak und ist unterteilt in einen Abschnitt bis 477 K und ab 477 K. Dabei wurde der Gesamtpeak für $m/e = 17$ mit einer zweifachen Gaußfunktion gefittet, woraus anschließend die Flächenbestimmung über eine Integration der Einzelfits erfolgte. Man erkennt deutlich, dass die Intensitätserhöhung des simultan mit der Wasserdesorption bei 460 K auftretenden Peaks bei $m/e = 17$ linear zur Cäsiumpopulation des Hochtemperaturpeaks geht.

Die Peakintensität des Signals für $m/e = 17$ für die Desorption ab 477 K folgt qualitativ der Cäsiumpopulation, zeigt allerdings keine streng lineare Abhängigkeit.

Die in Abb. 35 durch eine Linie verbundenen Messdaten für die Desorption des Hochtemperaturpeaks für $m/e = 17$ (ab 477 K) zeigen in ihren Spektren alle die Existenz der Wasserdesorption bei 270 K, welche für die Existenz von Wasserhydrathüllen spricht, somit auf ein ausreichend großes Wasserangebot auf der Oberfläche hindeutet. Damit gibt es für die Bildung der Spezies mit $m/e = 17$ aus Dissoziationsprodukten des Wassers (H_2O und D_2O) ein ausreichendes Angebot an Edukten. Ist das Wasserangebot kleiner, so ist auch die Produktion von $m/e = 17$ kleiner. Die Existenz von Multilagenwasser verringert allerdings die Produktion von $m/e = 17$ ab 477 K, was zu erkennen ist in den Spektren e und e' in Abb. 34.

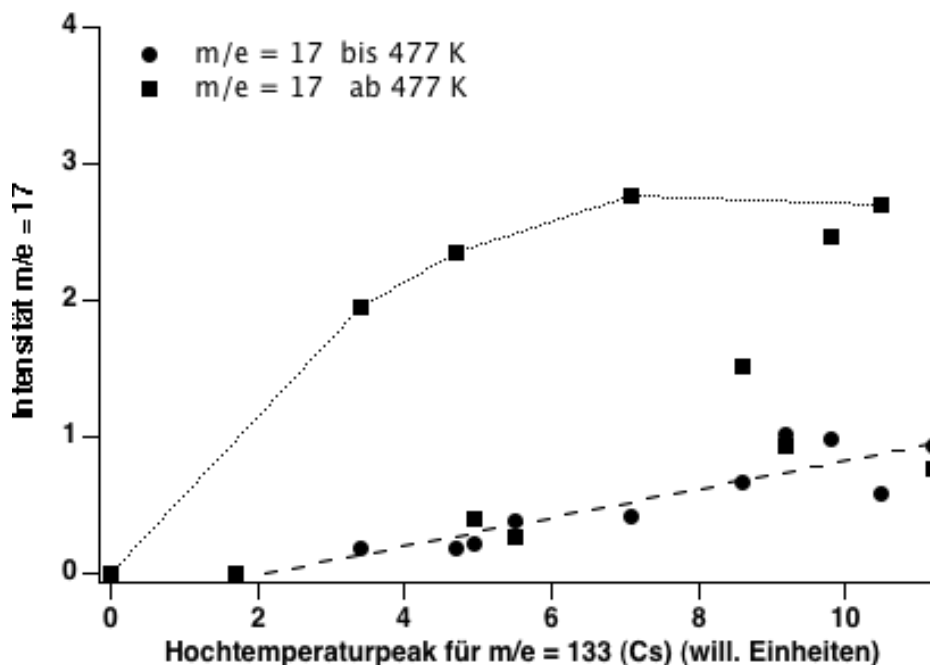


Abb. 35 Signalintensität für $m/e = 17$ im Hochtemperaturdesorptionspeak als Funktion der Cäsiumbedeckung. Die durch Kreise repräsentierten Daten geben den Anteil an $m/e = 17$ Desorption an, welcher simultan zur Wasser- (H_2O)-Desorption ist.

3. Experimentelle Ergebnisse

Zur genauen Bestimmung des aus dem 460 K –Peak heraus gebildeten Anteils mit $m/e = 17$ (vgl. Abb. 36), welcher einer Oberflächenreaktion des Wassers mit dem Cäsium entspricht, muss zunächst der Anteil der Intensität für $m/e = 17$ ermittelt werden, der durch Cracking des Wassers (H_2O) im Ionisationsraum des Massenspektrometers entsteht. Die Wasserkonzentration (H_2O) auf der Oberfläche muß ihrerseits um den Anteil von $m/e = 18$ bereinigt sein, der durch Cracking deuterierten Wassers (D_2O) entsteht.

Ein Vergleich der Intensitäten des Signals mit $m/e = 17$ aus dem 460 K–Peak zu der Menge produzierten $m/e = 17$ für den Peak ab 477 K ergibt für letzteren eine bis zu ~2.5-fach höhere Bildungseffizienz (für die Spezies mit $m/e = 17$) für gleiche Cäsiumbedeckungen und unter der Bedingung, dass eine ausreichende Wassermenge vorhanden ist (hier angenähert durch die Existenz des 270 K Peaks).

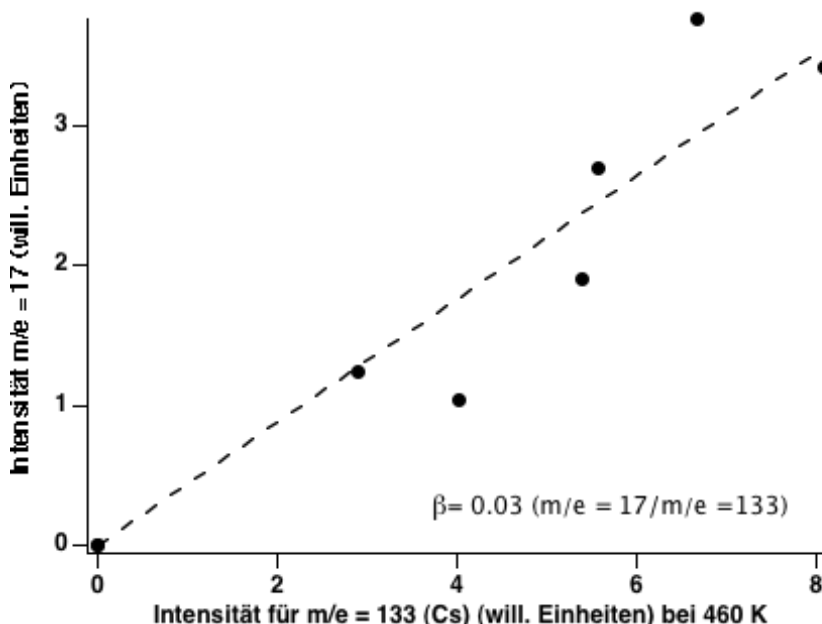


Abb. 36 Der um die Cracking-Anteile durch H_2O -Cracking bereinigte Signalanteil von $m/e = 17$ (will. Einheiten) für die Desorption bei 460 K als Funktion der desorbierenden Cäsiummenge bei 460 K (Hochtemperaturdesorptionspeak bis 477 K) (will. Einheiten).

Das Verhältnis der um den Crackinganteil des D_2O (D_2O -Cracking: $m/e = 20 \Rightarrow 1$; $m/e = 18 \Rightarrow 0.23$ [CRA1966]) bereinigten $m/e = 18$ Signalintensität (will. Einheiten) als Funktion der Signalintensität von $m/e = 133$ (will. Einheiten) des 460 K-Hochtemperaturpeaks ist in Abb. 37 dargestellt.

3. Experimentelle Ergebnisse

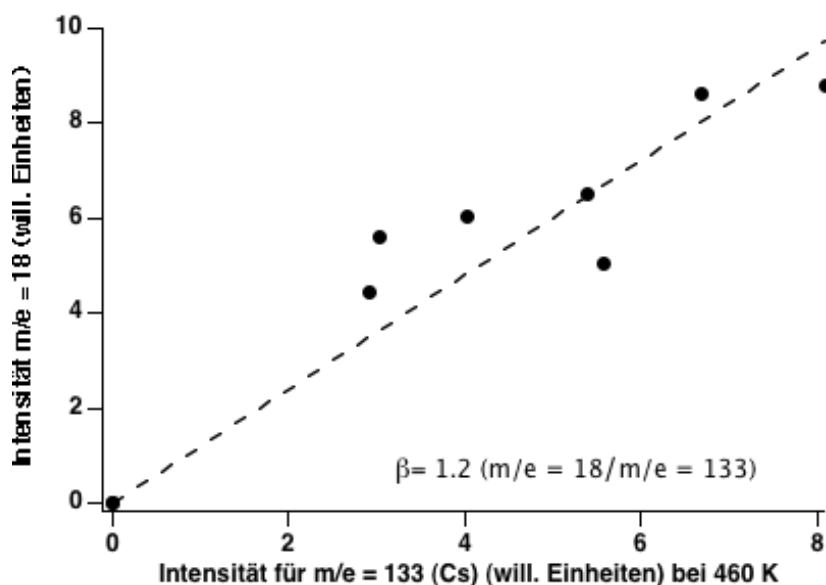


Abb. 37 Der um die Cracking-Anteile durch D_2O -Cracking bereinigte Signalanteil von $m/e = 18$ (will.Einheiten) für die Desorption von durch eine Rekombinationsreaktion bei 460 K gebildeten H_2O 's als Funktion der desorbierenden Cäsiummenge bei 460 K (Hochtemperaturdesorptionspeak bis 477 K) (will. Einheiten).

Aus dem Verhältnis der Konzentrationen $[H_2O]/[Cs]=1.2$, angegeben in willkürlichen Einheiten, ergibt sich mit der in Abb. 32 abgeleiteten Umrechnung in Langmuireinheiten oder Monolagen $1 L_{H_2O} \approx 1 ML_{H_2O} \approx 50$ (will.Einheiten)_{des} für Wasser und der aus Abb. 30 für Cäsium hergeleiteten Umrechnung $1 ML_{Cs} \approx 1.2$ (will.Einheiten) ein Verhältnis $[H_2O]/[Cs] \approx 0.03$ für den 460 K-Peak.

Pro desorbierendes Wassermolekül sind ~ 30 Cäsiumatome in einem Cäsiumkomplex der Form $Cs_xO_yOH_z$, der bei einer Temperatur von 460 K thermisch zerfällt, gebunden.

Neben der Rekombination zu H_2O können auch D_2O und HDO aus den H_2O - bzw. D_2O -Dissoziationsprodukten gebildet werden. Mit einer vereinfachenden Annahme bezüglich der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Rekombinationsprodukte ergibt sich: $[H_2O]/[HDO]/[D_2O]: 1/2/1$, woraus sich ein aufgerundetes Verhältnis $[Cs]/[„Wasser_{ges}“]_{ges} \approx 1/10$ ergibt. Das Verhältnis der adsorbierten $[D_2O]$ - und $[H_2O]$ -Konzentrationen war 1:1.

Die Spezies mit $m/e = 17$ der 460 K- und 515 K- (Peak ab 477 K) Desorption kann unterschiedlichen Ursprungs sein. Denkbar für erstere ist ein OH-Fragment, resultierend aus einem Cracking-Prozess einer $Cs_xO_yOH_z$ Spezies im Massenspektrometer. Entsprechend kann ein Teil der bei ~ 460 K gefundenen Intensität von $m/e = 18$ einer $Cs_xO_yOD_z$ -Spezies entstammen. Die Desorption einer reinen OH-Gruppe von der Oberfläche ist weniger wahrscheinlich. Allerdings beobachten Kiskinova et al.

3. Experimentelle Ergebnisse

[KIS1985] für das System K/Pt(111)/H₂O eine stabilisierende Wirkung einer Kaliumschicht auf OH-Gruppen. Für die ab 477 K desorbierende Spezies mit $m/e = 17$ ist aufgrund des fehlenden Signals mit $m/e = 18$ ein Prozess denkbar, der die Siliziumwasserstoffpassivierung involviert. Würde eine Rekombinationseaktion der H₂O- und D₂O-Dissoziationsprodukte in der Cäsiumschicht verantwortlich für die Bildung der OH-Gruppe sein, wäre auch eine Signalintensität bei $m/e = 18$ für OD zu erwarten. Es ist also eine Reaktion einer Oxidstruktur mit dem Wasserstoff der Passivierungsschicht denkbar. Die durch Alkalikoadsorption induzierte Si-H-Bindungsschwächung, welche von Minami et al. beobachtet wurde, unterstützt diese Annahme.

3.6.3 EELS

EELS-Spektren von dem System Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O sind in Abb. 38 für unterschiedliche D₂O-Bedeckungen dargestellt.

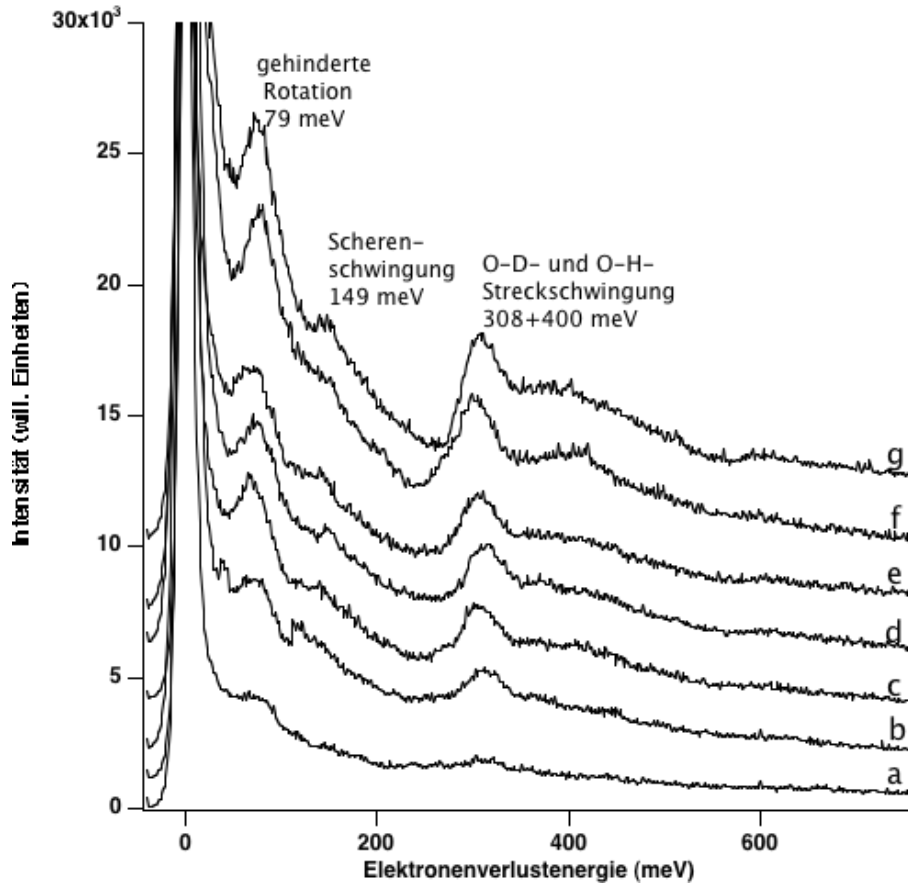


Abb. 38 EELS-Spektren im Bereich der Schwingungsanregung von Cs/Si(100)-(2x1):H-D₂O-Oberflächen für $\theta_{Cs} \approx 4$ ML und unterschiedliche θ_{D_2O} mit $U_p = 4.7$ eV und $T_{ad} = 95$ K: a) $\theta_{D_2O} = 0.12$ ML; b) $\theta_{D_2O} = 0.1$ ML; c) $\theta_{D_2O} = 0.27$ ML; d) $\theta_{D_2O} = 0.35$ ML; e) $\theta_{D_2O} = 0.74$ ML; f) $\theta_{D_2O} = 2$ ML; g) $\theta_{D_2O} = 3.5$ ML

3. Experimentelle Ergebnisse

Es sind die für D_2O charakteristischen Verluste mit gehinderter Translation, gehinderter Rotation, Scherenschwingung und O-D- bzw. O-H-Streckschwingung zu erkennen.

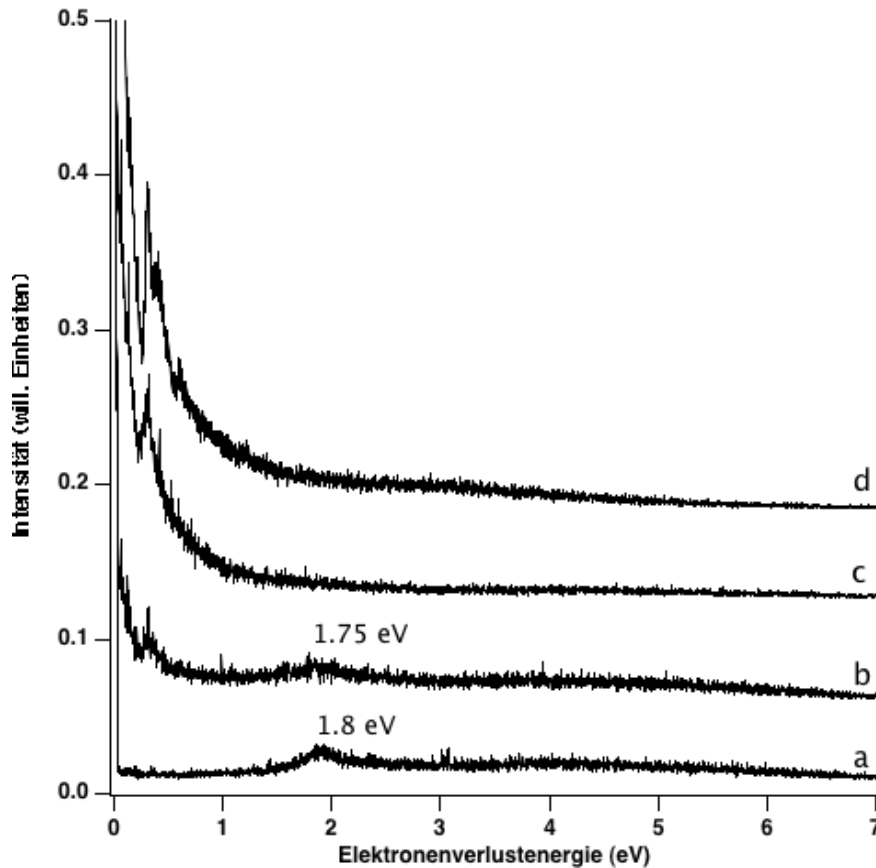


Abb. 39 EELS-Spektren im Bereich elektronischer Anregung von Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-Oberflächen mit $U_p=8.4$ eV, $T_{ad}=95$ K;
a) Cs/Si(100)-(2x1):H mit $\theta_{Cs}=12$ (will. Einheiten) bzw. 10 ML;
b) $\theta_{Cs}=12$ (will. Einheiten) bzw. 10 ML und $\theta_{D_2O}=0.3$ ML;
c) $\theta_{Cs}=13$ (will. Einheiten) bzw. 11 ML und $\theta_{D_2O}=0.07$ ML;
d) $\theta_{Cs}=2.4$ (will. Einheiten) bzw. 1 ML und $\theta_{D_2O}=1.9$ ML

Im Bereich elektronischer Anregung (vgl. Abb. 39) mit einer Energie des primären Elektronenstrahls von 8.2 eV, sieht man, wie für die nicht cäsiumbedeckte Oberfläche in Abb. 13, keine D_2O spezifischen Verlustpeaks im Bereich von 1 eV bis 6 eV.

In Abb. 39 zeigt das zu einer mit Cäsium bedeckten Si(100)-(2x1):H-Oberfläche gehörende Spektrum a den charakteristischen Cäsiumoberflächenplasmonenpeak bei ~ 1.8 eV. Die Spektren b bis d zeigen das Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-System für stei-

3. Experimentelle Ergebnisse

gende D₂O-Bedeckung. Man erkennt für Spektrum b, dass der Cäsiumoberflächenplasmonenpeak nicht vollständig verschwunden ist.

Spektrum c zeigt keinen Verlustpeak, obwohl die D₂O-Bedeckung geringer ist als für Spektrum b.

Die Verringerung der Cäsiumoberflächenplasmonenintensität durch D₂O-Bedeckung kann man nicht mit der D₂O-Bedeckung korrelieren. Auch ist die Nichtexistenz des Oberflächenplasmonenpeaks für das Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-System nicht an die Nichtexistenz von Multilagencäsium gebunden.

TPD-Daten weisen auf eine dissoziative Wechselwirkung des Wassers mit der Cäsiumschicht hin, wobei in den EELS-Daten kein Hinweis auf dissoziative Adsorption des Wassers gefunden werden kann. Thermodynamische Überlegungen [THI1987] unterstützen im Sinne eines Nettoenthalpiegewinns für die Wasserdissociation und den Zerfall in die Dissoziationsprodukte OH und H auf alkalibedeckten Oberflächen die dissoziative Adsorption des Wassers. Für Cäsium ergibt sich ein Nettoenthalpiegewinn von -227 kJ/mol.

Doering et al. [DOE1983] fanden die Dissoziation von Wasser auf Natriumfilmen unter Bildung zweier OH- und H-Gruppen pro Natriumatom bei Adsorptionstemperaturen von 80 K. Für Wasser auf Kalium, koadsorbiert auf Ru(100) [DOE1983], und für Kalium, koadsorbiert auf Pt(111) [BON1986] [BON1985], findet eine Wasserdissociation in die Dissoziationsprodukte OH und H mit einer weit ins Kaliumgitter hineinreichenden Dissoziationsreaktion statt. Dabei diffundiert Wasser bis in untere Kaliumlagen hinein. Wasser und Kalium bilden Hydratkomplexe, die in Thermodesorptionsmessungen Desorptionstemperaturen im Bereich von 250 K bis 300 K aufweisen [BON1986].

Gebildete Kaliumhydroxidschichten rekombinieren zwischen 570 und 580 K zu Kalium und Wasser. Die dabei auftretende erhöhte Kalium-Desorptionstemperatur spricht dafür, dass die Bildung des Kaliumhydroxids die Kaliumschicht gegen Desorption stabilisiert. Entsprechendes kann für das Cäsiumsystem angenommen werden.

Connell und Dumesic [CON1985] berichten über erhöhte Mobilität von Kalium auf Eisen- und Aluminiumoberflächen durch zusätzliche Wasseradsorption. Sie erklären dieses durch K-OH- und K-H-Bildung und dadurch einsetzende Kalium-Oberflächen-Bindungsschwächung. Die gebildeten Hydrid- und Hydroxidkomplexe haben eine geringere Diffusionsbarriere. Mittels dieser Beobachtungen kann auch die nicht vorhandene Barriere für Wasserdiffusion ins Kaliumgitter plausibilisiert werden.

3. Experimentelle Ergebnisse

Das im Rahmen dieser Arbeit gefundene [Cs]-zu-[Wasser]-Verhältnis für die Bildung des Hochtemperaturdesorptionspeaks, welches für Cäsium eine um eine Größenordnung höhere Konzentration ergab, findet mit den Beobachtungen zur Wasserdiffusion ins Alkaligitter hinein eine Erklärung für die Möglichkeit zur Bildung von Komplexen der Art $\text{Cs}_{11}\text{O}_3 \cdot x\text{Cs}$ mit $x=0, 1, 10$, die unter Alkalimetallüberschuss entstehen [HOL1985].

3.7 NO auf der Cs / Si(100)-(2x1):H-Oberfläche

3.7.1 TPD

Ein NO-TPD-Spektrum von einer Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche ist in Abb. 40 dargestellt. Der eingezeichnete Fit dient lediglich zur Verdeutlichung des Signalverlaufs.

Das Spektrum unterteilt sich in einen Temperaturbereich von 100 bis 580 K, der mit einer Heizrate von 1.1 K/s aufgenommen wurde und einen weiteren Hochtemperaturbereich von 550 bis 800 K, der mit einer Heizrate von 0.9 K/s aufgezeichnet wurde. Für den Hochtemperaturbereich ist eine zu vernachlässigende Signalintensität für $m/e = 30$ zu verzeichnen, so dass infolge nur der Tieftemperaturbereich bis 580 K dargestellt wird.

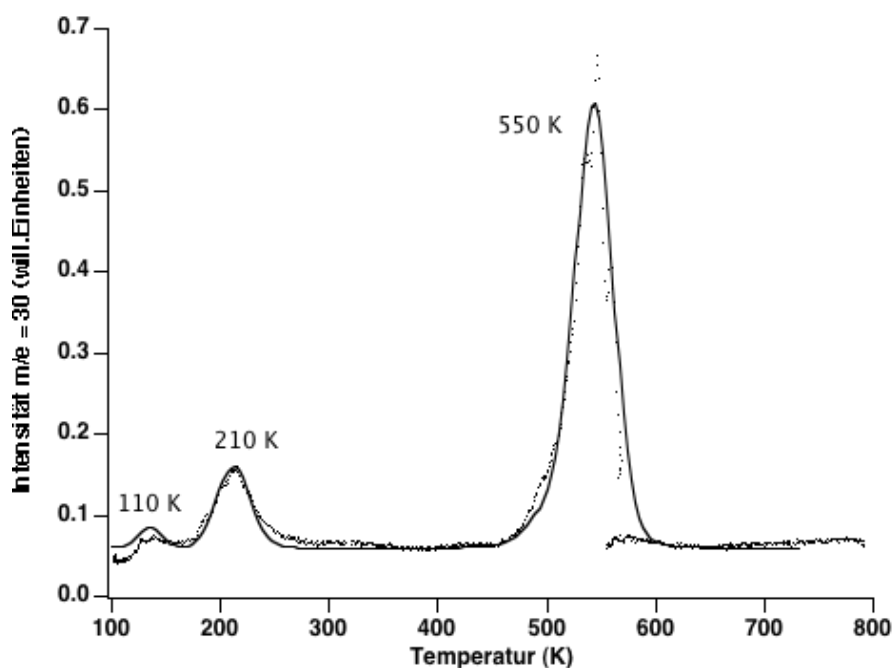


Abb. 40 Desorption für $m/e = 30$ von einer Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche;
 $T_{ad}=103$ K; $\beta=1.1$ K/s (bis 550 K); $\beta=0.9$ K/s (ab 550 K), $\theta_{Cs}=10.5$ (will. Einheiten) bzw. 8.7 ML, $NO_{ad}= 1039$.

3. Experimentelle Ergebnisse

In Abb. 41 ist eine Serie von Spektren mit $m/e = 30$ für verschiedene NO-Bedeckungen mit einer Heizrate von 1.1 K/s dargestellt. Man erkennt drei Desorptionsbereiche mit Temperaturen von 110 K, 210 K und 550 K. Mit steigender Bedeckung, von a bis d, nimmt die Peakintensität des 550 K-Desorptionspeaks deutlich zu. Die Angabe NO_{ad} bezieht sich dabei auf die adsorbierte NO-Menge in willkürlichen Einheiten. Die NO-Kalibrierung ist in Abb. 55 dargestellt.

Die Darstellung des integrierten Desorptionssignals für den Desorptionspeak bei 550 K für $m/e = 30$ zeigt ein Sättigungsverhalten in Abhängigkeit von der Cäsiumkonzentration [NAM1992]. In Abb. 42 ist die Entwicklung der Signalintensität von $m/e = 30$ als Funktion der adsorbierten NO-Menge (in willkürlichen Einheiten) für zwei unterschiedliche Cäsiumbedeckungen dargestellt.

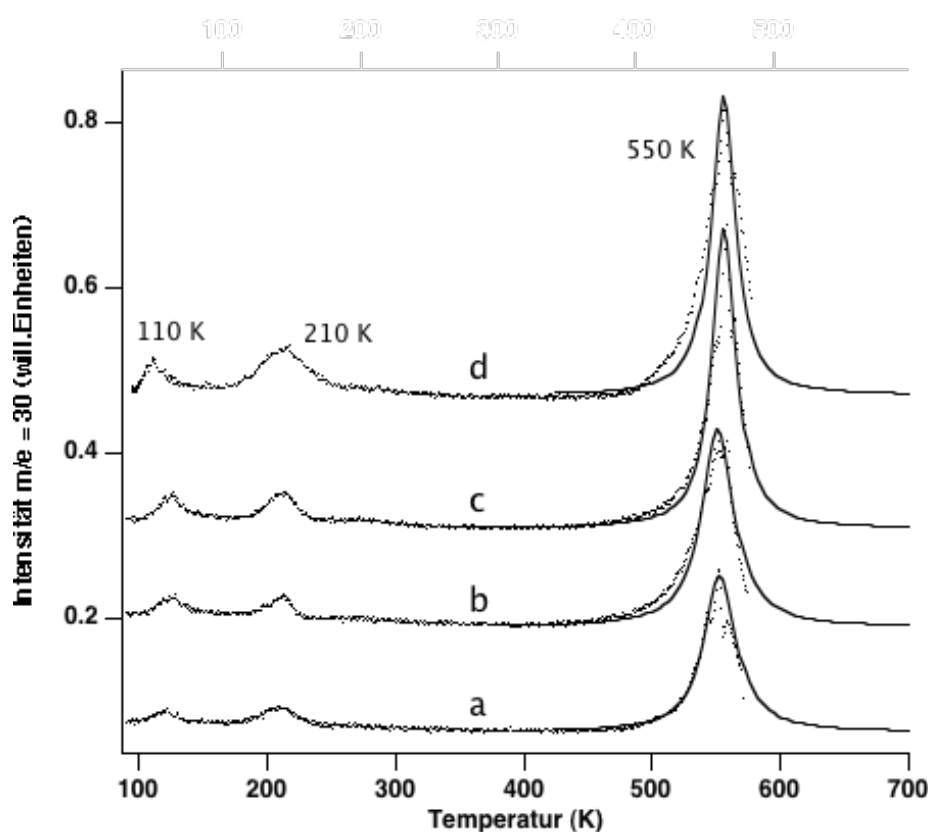


Abb. 41 Desorptionsspektren für $m/e = 30$ von $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/NO$ -Oberflächen mit $T_{ad}=92$ K und konstanter Cäsiumbedeckung $\theta_{Cs}=5$ (willkürliche Einheiten) bzw. 4.2 ML; d) $NO_{ad}=486.9$; c) $NO_{ad}=304.8$; b) $NO_{ad}=125.3$; a) $NO_{ad}=61.6$

Die in Abb. 42 als Kreise symbolisierten Datenpunkte beziehen sich auf die Intensität des Signals für $m/e = 30$ bei einer Desorptionstemperatur von 550 K für eine Ober-

3. Experimentelle Ergebnisse

fläche mit noch vorhandenem Multilagencäsium. Diese Oberflächen sind, bezogen auf die NO-Adsorption, noch nicht gesättigt. Das durch Exponentialfits dargestellte Sättigungsverhalten bezieht sich auf eine Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche mit einer Cäsiumbedeckung von zum einen ~ 5 Monolagen und zum anderen ~ 2.6 Monolagen.

Bei den durch Quadrate repräsentierten Daten handelt es sich um Desorptionsintensitäten von gesättigten Oberflächen, erkennbar an der Nichtexistenz der Cäsiummultilagendesorption. Die unterstützende Wirkung der Alkalibedeckung bezogen auf die NO-Haftung ist nur solange vorhanden, wie Multilagencäsium zur Verfügung steht. Deutlich erkennbar und mit eben Gesagtem auch schlüssig ist, dass die Sättigungssignalintensität des Signals mit $m/e = 30$ eine Funktion der Cäsiumbedeckung ist.

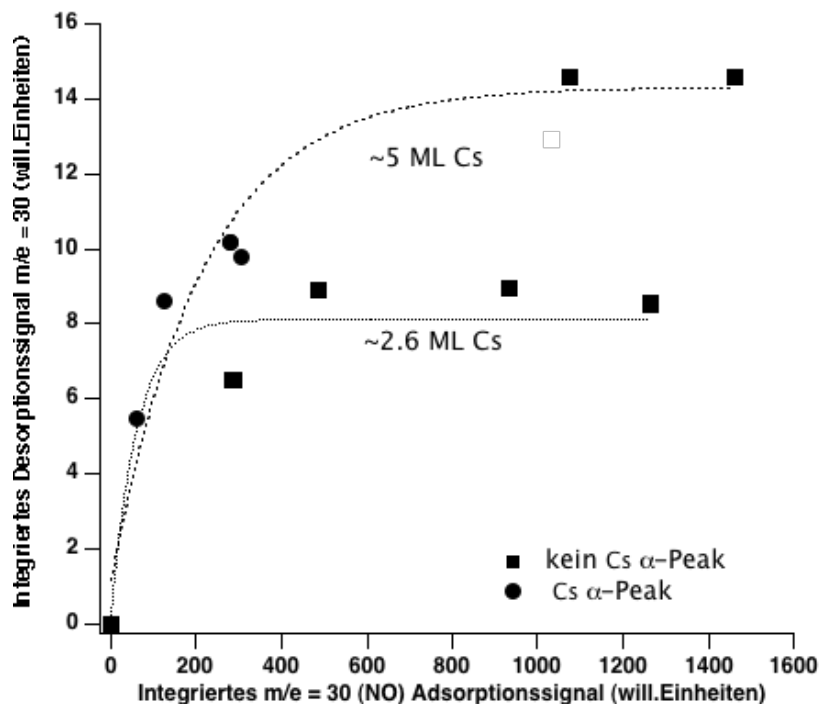


Abb. 42 Integriertes Desorptionssignal für $m/e = 30$ für die Desorption von einer Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche, bezogen auf den 550 K-Peak für eine Cs-Bedeckung von ~ 2.6 ML und 5 ML

Die Desorption von N_2 ist in Abb. 43 und von N_2O in Abb. 44 dargestellt. Sowohl für die Desorption von N_2 als auch für die Desorption von N_2O gibt es bei 210 K keinen Desorptionspeak. Im Spektrum für $m/e = 28$ ist bei 273 K ein schwacher Desorptionspeak zu erkennen, der auf eine Verunreinigung auf Kohlenstoffbasis zurückgeführt wird.

3. Experimentelle Ergebnisse

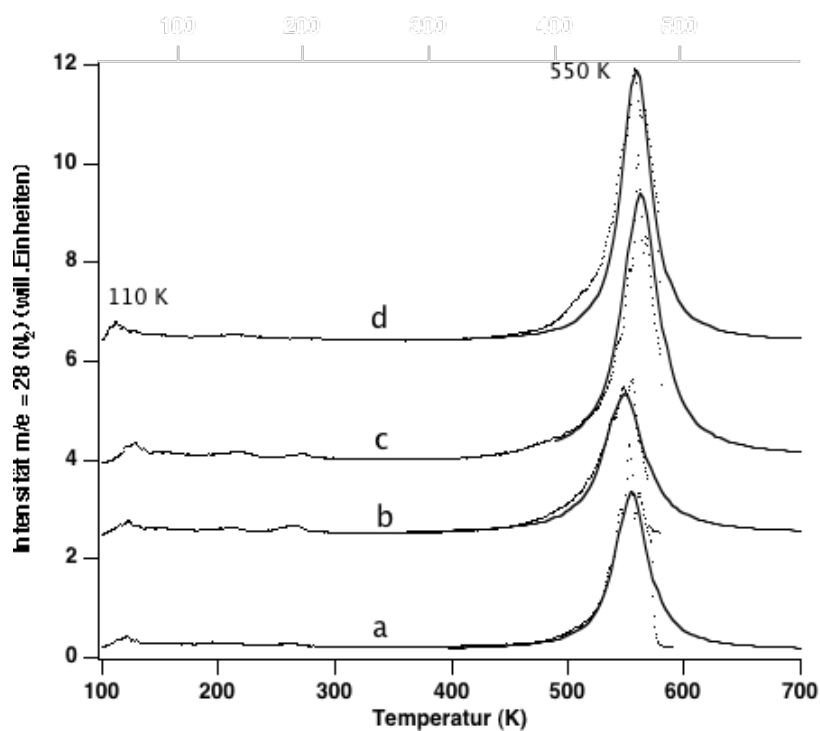


Abb. 43 N_2 -Desorption von $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/NO$ -Oberfläche
NO-Bedeckung in a), b), c) und d) vgl. Abb. 41

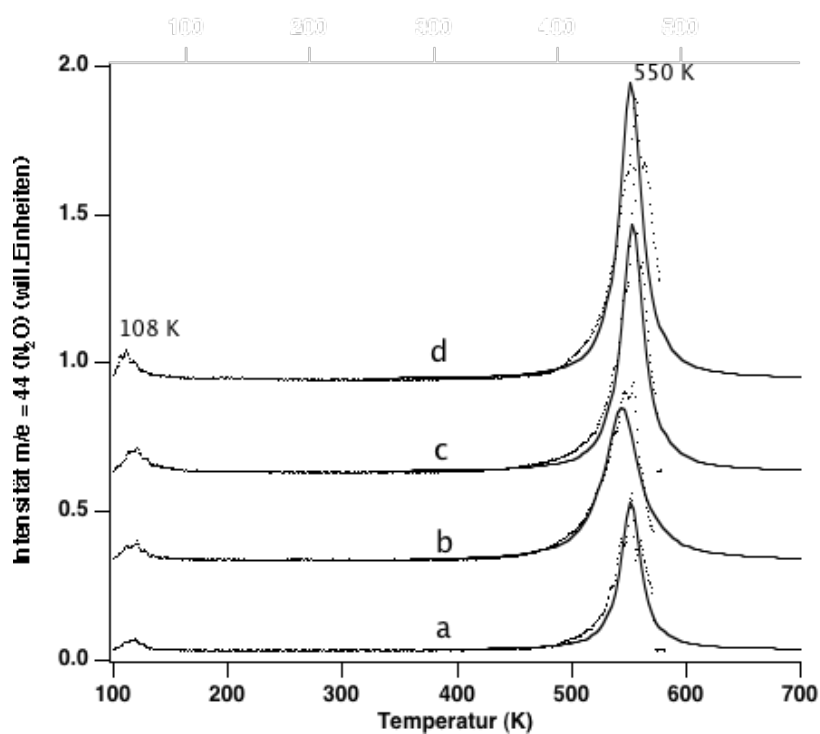


Abb. 44 N_2O -Desorption von einer $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/NO$ Oberfläche
NO-Bedeckung in a), b), c) und d) vgl. Abb. 41

3. Experimentelle Ergebnisse

Die Zerfallsprodukte des N_2O im Ionisationsraum des Massenspektrometers werden angegeben [CRA1966] mit 100% $\rightarrow m/e = 44$, 12.9% $\rightarrow m/e = 14$, 5% $\rightarrow m/e = 16$, 10.8% $\rightarrow m/e = 28$ und 31.1% $\rightarrow m/e = 30$. Die Intensitätsverhältnisse der Signale bei $m/e = 44$ und $m/e = 30$ für die Desorption bei 550 K von der Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche sind in Abb. 45 wiedergegeben. In der Geradensteigung $[m/e = 44 \text{ (will. Einheiten)}]/[m/e = 30 \text{ (will. Einheiten)}] = 3.07$ spiegelt sich sehr gut das N_2O -Cracking wider.

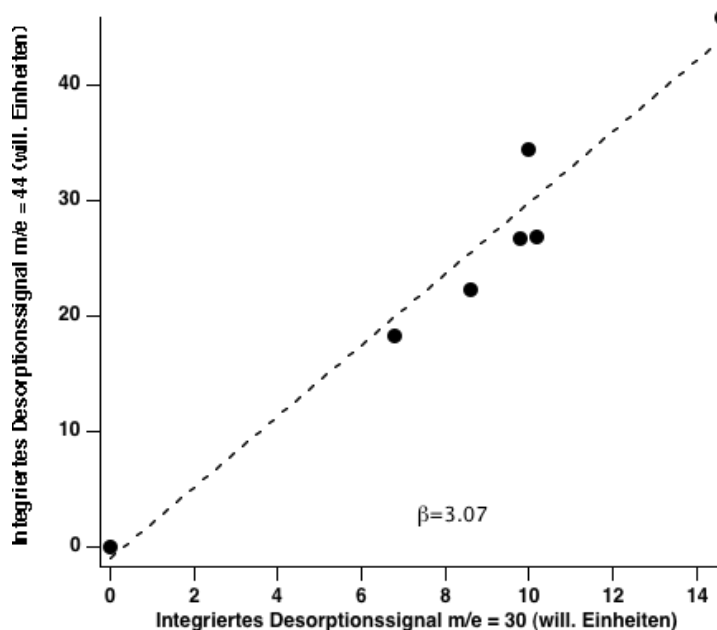


Abb. 45 Darstellung der integrierten Desorptionssignalintensitäten von $[m/e = 44]$ als Funktion der integrierten Desorptionssignalintensitäten von $[m/e = 30]$ für die Desorption von Cs/Si(100)-(2x1):H-Oberflächen bei 550 K

Daraus ergibt sich, dass die gesamte Signalintensität von $m/e = 30$ für die Desorption bei 550 K nicht auf desorbierendes NO zurückzuführen ist, sondern allein durch Spaltung von N_2O im Massenspektrometer entsteht.

Das Verhältnis der Signalintensitäten von $m/e = 44$ zu $m/e = 28$ gibt Hinweis auf die relativen Anteile des desorbierenden N_2O und N_2 im Hochtemperaturdesorptionspeak bei ~ 550 K und ist in Abb. 46 dargestellt. Wie zu erkennen ist, ist der Anteil desorbierenden Stickstoffs ca. sieben mal so groß wie der desorbierenden Lachgases. Der Anteil der Signalintensität von $m/e = 28$, welcher durch N_2O Cracking im Massenspektrometer entsteht, macht ca. 10 % des Signals bei $m/e = 44$ aus und ist daher vernachlässigbar. Diese Angabe ist mit einem großen Fehler behaftet und variiert stark von Probe zu Probe. Allerdings übersteigt die Menge des bei 550 K desorbierenden Stickstoffs immer die Menge desorbierenden N_2O 's.

3. Experimentelle Ergebnisse

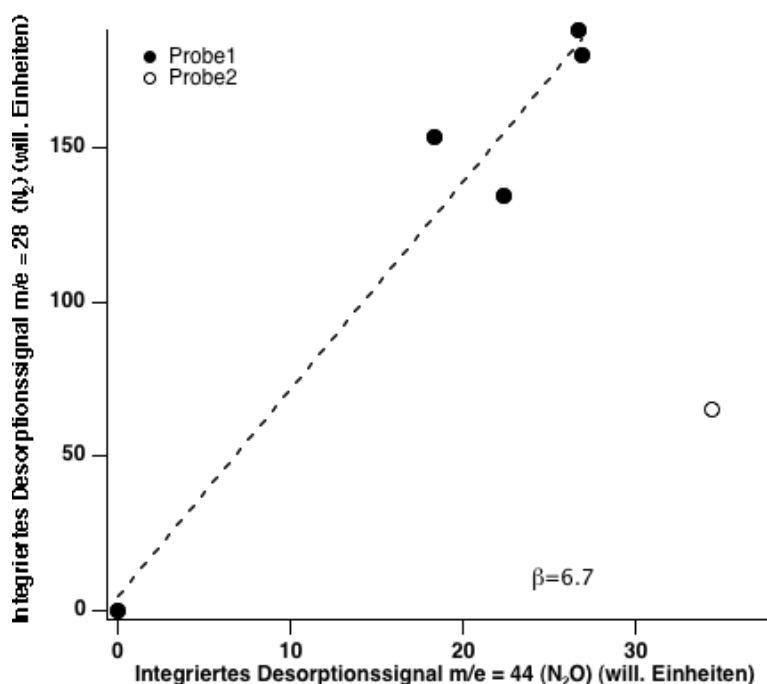


Abb. 46 Darstellung der integrierten Desorptionssignalintensität für $m/e = 28$ (N_2) zur integrierten Desorptionssignalintensität für $m/e = 44$ (N_2O) für den 550 K Desorptionspeaks des Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Systems

Zurück zur N_2O -Hochtemperaturdesorption:

Da ein Signal als bei $m/e = 44$ als Verunreinigung mit einem Anteil von unter 5 % im NO-Adsorptionsgas vorhanden ist, muss der Ursprung des Signals bei $m/e = 44$ für den 550 K Desorptionspeak dahingehend geklärt werden, ob molekulare Adsorption von N_2O oder Bildung von N_2O aus NO-Dissoziationsprodukten auf der Oberfläche für die Existenz der $m/e = 44$ Spezies verantwortlich ist. Dazu wurde das System Cs/Si(100)-(2x1):H/ N_2O untersucht. In Abb. 47 sind N_2O -Desorptionsspektren für N_2O Adsorptionstemperaturen von 95 K und eine Heizrate von 1 K/s für zwei unterschiedliche N_2O -Konzentrationen dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass N_2O bevorzugt Adsorptionsplätze besetzt, die der Desorptionstemperatur von 110 K zuzuordnen sind.

In Abb. 48 sind die Signalintensitäten der Desorption bei $m/e = 44$ für 110 K als Funktion der adsorbierten Menge von $m/e = 44$ für die Oberflächen Cs/Si(100)-(2x1):H/NO und Cs/Si(100)-(2x1):H/ N_2O gegenübergestellt. Der eingezeichnete Exponentialfit ist ohne physikalische Bedeutung deutet lediglich ein systemüberschreitendes Wachstum der Intensität des 110 K-Peaks mit steigender Intensität des Adsorptionssignals bei $m/e = 44$ an.

3. Experimentelle Ergebnisse

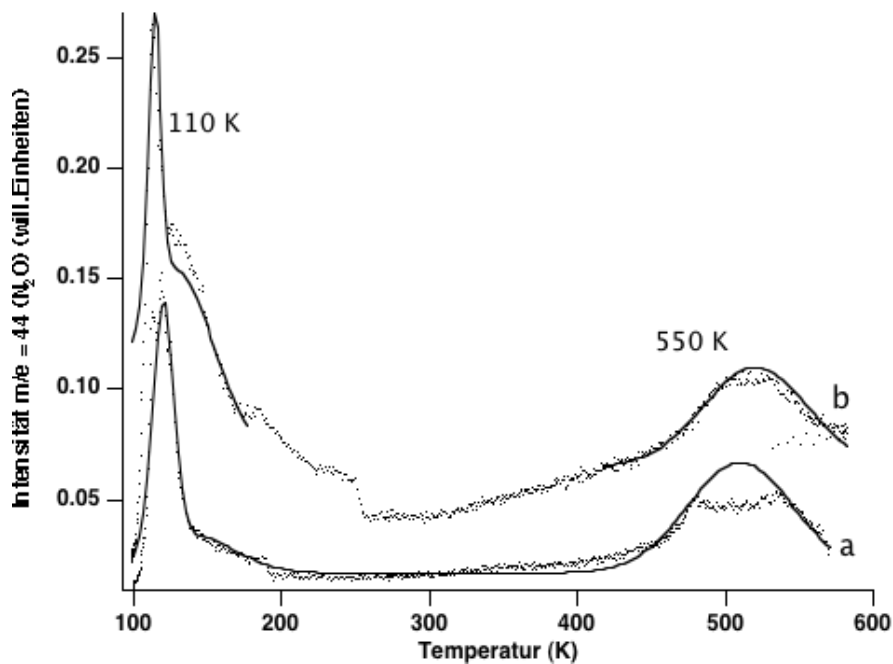


Abb. 47 N_2O -($m/e=44$)-Desorptionsspektren von $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/N_2O$ -Oberflächen, $T_{ad}=95$ K: a) $\theta_{Cs}=5.2$ (will. Einheiten) bzw. 4 ML, $N_{2O_{ad}}=153$ (will. Einheiten); b) $\theta_{Cs}=2.1$ (will. Einheiten) bzw. 1.7 ML, $N_{2O_{ad}}=312$ (will. Einheiten);

Dem gegenüber ist dargestellt die Entwicklung des Signals bei $m/e = 30$, bezogen auf den 550 K-Desorptionspeak. Für das $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/NO$ -System steigt die Signalintensität für $m/e = 30$ mit wachsender Adsorptionsmenge von $m/e = 44$, weil eine längere Dosierung des NO einhergeht mit einer längeren Dosierung der „Verunreinigung“ N_2O . Die Peakintensität des Signals von $m/e = 30$ bei 550 K für das $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/N_2O$ -System ist für höhere N_2O -Dosen kleiner als die des $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/NO$ -Systems. Damit ist offensichtlich, dass N_2O Desorption aus dem $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/NO$ -System im 550 K-Desorptionspeak nicht durch molekular adsorbiertes N_2O verursacht wird. Der Intensitätsanstieg des Signals mit $m/e = 30$ für das $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/N_2O$ -Systems mit steigender Dosierzeit von $m/e = 44$ kann durch NO-Verunreinigungen in der N_2O -Zuleitung erklärt werden.

Eine Vergleichbarkeit der Signalintensitäten von $m/e = 30$ und $m/e = 44$ ist hier nicht gegeben. Die Signalintensitäten $m/e = 30$ ergaben sich, entsprechend der üblichen Fitroutine, aus numerischer Integration der Desorptionssignale bei 550 K. Demgegenüber sind die 110 K Desorptionssignale für $m/e = 44$ mit Gaußfunktionen gefittet, wobei eine anschließende numerische Integration der Fitfunktion ein Maß für die Intensität des Desorptionssignals lieferte.

3. Experimentelle Ergebnisse

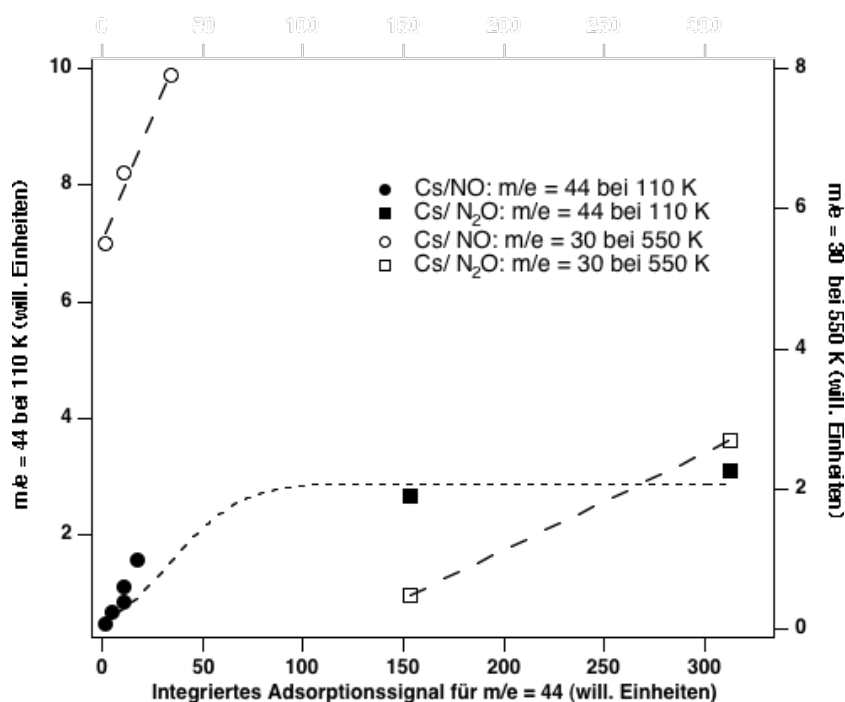


Abb. 48 Darstellung der Signalintensitäten für $m/e = 44$ (N_2O) für die Desorption von $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/NO$ - und $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/N_2O$ -Oberflächen mit Desorptionstemperaturen von 110 K. Weiterhin Darstellung der $m/e = 30$ Signalintensitäten (als Mass für die im Hochtemperaturpeak gebildete N_2O -Menge) für $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/NO$ und $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/N_2O$ im 550 K-Peak. Beides als Funktion der adsorbierten N_2O -($m/e=44$)-Menge.

Aus den TPD-Daten für das $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/NO$ -System ergibt sich somit eine Desorption molekular adsorbierten Lachgases für eine Desorptionstemperatur von 110 K, eine Desorption molekular adsorbierten Stickstoffmonoxids für 210 K und eine Desorption von aus Dissoziationsprodukten des NO gebildeten Lachgases bei 550 K.

Da ein Vergleich der Cäsiumbedeckung zur Kaliumbedeckung im Falle der EELS-Spektren im Bereich elektronischer Anregung (vgl. 3.5.2) ein ähnliches Verhalten beider Koadsorbate offenbarte, war es ein Anliegen die $K/Si(100)-(2 \times 1):H$ -Oberfläche in bezug auf NO-Adsorption zu untersuchen, wie es für die $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H$ -Oberfläche in Abschnitt 3.7.1 gezeigt wurde. Abb.49 zeigt $m/e = 30$ Spektren von der $K/Si(100)-(2 \times 1)/NO$ -Oberfläche. Man erkennt auch für dieses System die Ausbildung dreier Desorptionspeaks für $m/e = 30$ mit Desorptionstemperaturen von 110 K, 206 K und 500 K. Damit ist der Hochtempera-

3. Experimentelle Ergebnisse

turdesorptionspeak im Vergleich zum Cäsiumsystem zu niedrigeren Energien verschoben.

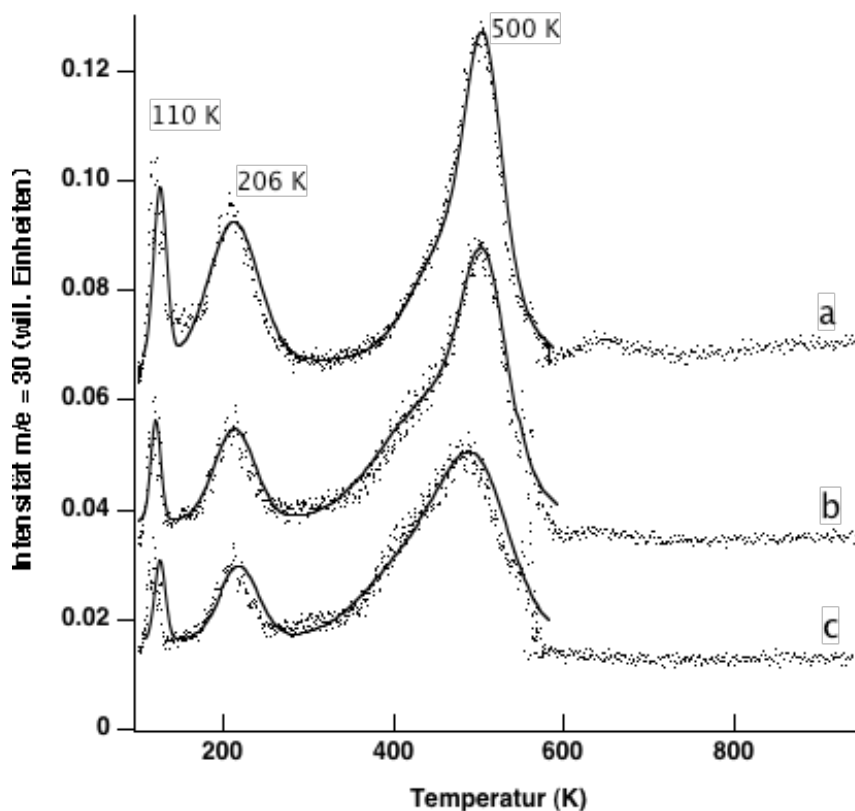


Abb. 49 Desorptionspektren für $m/e = 30$ von einer $K/Si(100)-(2 \times 1)/NO$ -Oberfläche mit $T_{ad} = 95$ K: a) $\theta_K = 1.5$ (will. Einheiten), $NO_{ad} = 134$ (will. Einheiten); b) $\theta_K = 0.9$ (will. Einheiten), $NO_{ad} = 52$ (will. Einheiten); c) $\theta_K = 0.2$ (will. Einheiten), $NO_{ad} = 30$ (will. Einheiten) Die Kaliumbedeckungen wurden nicht kalibriert.

Der Effekt der Cäsiumadsorption auf die Austrittsarbeit der Siliziumoberfläche ist grösser als im Falle der Kaliumadsorption. Für beide Systeme gilt, dass die Haftung des NO an die Oberfläche verbessert wird [NAM1992].

3.7.2 EELS

EELS-Messungen für die $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/NO$ -Oberfläche im Bereich der Schwingungsanregung sind in Abb. 50 dargestellt. Es sind Verlustpeaks bei ~ 120 meV und 154 meV in Spektrum a-c erkennbar, die der Bildung eines $Cs_xO_yN_z$ -Komplexes zugeschrieben werden.

3. Experimentelle Ergebnisse

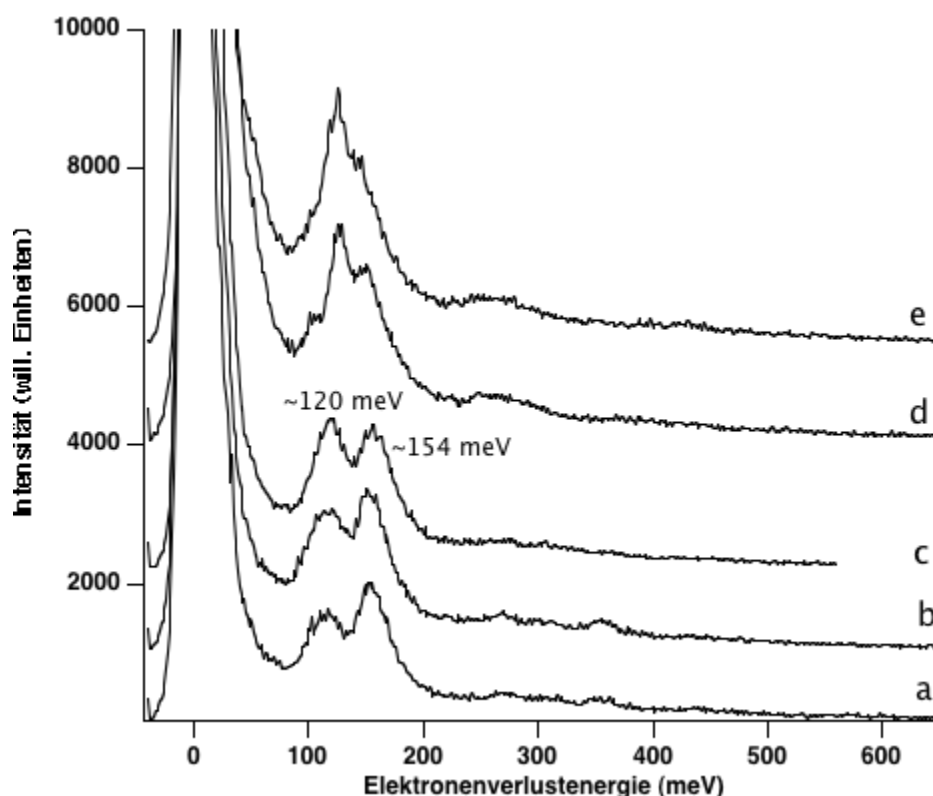


Abb. 50 EELS-Spektren im Bereich der Schwingungsanregung von Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberflächen für unterschiedliche NO-Adsorptionstemperaturen mit $U_p=5$ eV: a) $NO_{ad}=673$ (willk. Einheiten), $T_{ad}=95$ K, $\theta_{Cs}=3$ (willk. Einheiten) bzw. 2.5 ML; b) $NO_{ad}=1264$ (willk. Einheiten), $T_{ad}=95$ K, $\theta_{Cs}=2.5$ (willk. Einheiten) bzw. 2 ML; c) $NO_{ad}=1575$ (willk. Einheiten), $T_{ad}=99$, $\theta_{Cs}=4$ (willk. Einheiten) bzw. 3.3 ML; d) $NO_{ad}=1075$ (willk. Einheiten), $T_{ad}=173$ K, $\theta_{Cs}=5.2$ (willk. Einheiten) bzw. 4.3 ML; e) $NO_{ad}=947$ (willk. Einheiten), $T_{ad}=243$ K, $\theta_{Cs}=4$ (willk. Einheiten) bzw. 3.3 ML;

Dabei ist für den ~ 120 meV-Verlustpeak eine asymmetrische Streckschwingung einer Si-O-Spezies denkbar, im Vergleich zum entsprechenden 124 meV-Verlust für das NO/Si(111)-(7x7)-System [YIN1988] bzw. im Vergleich zum NO/Si(100)-(2x1)-System (vgl. Abb. 18). Der Verlust bei 154 meV liegt im Bereich der internen N-O-Streckschwingungsanregung.

Die relativen Intensitäten der Verlustpeaks bei ~ 120 meV und bei ~ 154 meV zueinander schwanken als Funktion der Cäsium- und NO-Bedeckung, welche in willkürlichen Einheiten für die entsprechenden Spektren angegeben sind. So wächst der ~ 120 meV-Verlust von a bis c für steigende NO-Adsorptionismengen. Für höhere NO-Adsorptionstemperaturen (d und e), verschiebt sich der 120 meV-Peak zu einer

3. Experimentelle Ergebnisse

höheren Verlustenergie von ~ 127 meV und die Intensität des 154 meV-Peaks verringert sich.

Ein Spektrum von der Cs/Si(100)-(2x1):H/N₂O-Oberfläche zeigt Abb. 51. Es sind Verlustenergien von 112, 150, 174, 264 und 298 meV zu erkennen. Für N₂O auf der rekonstruierten Si(100)-(2x1)-Oberfläche fanden Kubo et al. [KUB1997] Verlustpeaks bei 175, 203 und 288 meV. Diese Gruppe ordnet den 175 meV-Verlustpeak der NO-Streckschwingung des molekular adsorbierten N₂O zu. Der 203 meV-Peak entspricht demnach der N=N-Streckschwingung eines N₂O in der β -Form (Bindung zur Oberfläche über terminales N) und der 288 meV-Verlust entspricht einer N=N-Streckschwingung des N₂O in der α -Form (Bindung zur Oberfläche höchstwahrscheinlich über den Sauerstoff).

Für die Cs/Si(100)-(2x1):H/N₂O-Oberfläche findet man einen Verlust bei 174 meV, der dem 175 meV-Verlustpeak der NO-Streckschwingung auf der Si(100)-(2x1)/N₂O-Oberfläche nach Kubo et al. entsprechen könnte. Dieses kann als Hinweis auf die Existenz molekular adsorbierten N₂O's auf alkalibedeckten Oberflächen gewertet werden. Ein weiterer Verlust bei 298 meV für das Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-System kann entsprechend mit dem 288 meV-Verlust des Si(100)-(2x1)/N₂O-Systems verglichen werden, welcher einer N=N-Streckschwingung molekular adsorbierten N₂O's in der α -Form entsprach. Somit gibt es Anzeichen für die Existenz von molekular adsorbiertem N₂O auf der Cs/Si(100)-(2x1):H/N₂O-Oberfläche.

Im Energiebereich 143–161 meV ist die NO-Streckschwingung zu finden [KUB1997], so dass der 150 meV-Peak der NO-Streckschwingung dissoziierten N₂O zugeordnet werden kann. Der Ursprung des 264 meV-Peak und des 112 meV-Verlustpeaks ist nicht eindeutig zu klären. Bei letzterem kann es sich um eine Si-O-Streckschwingung handeln, welche Ying et al. [YIN1988] für die NO/Si(111)-(7x7)-Oberfläche bei 115 meV gefunden haben.

Für die Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche kann somit der Verlust bei ~ 154 meV im Vergleich zum Cs/Si(100)-(2x1):H/N₂O-System als NO-Streckschwingung angenommen werden, wohingegen es keinen eindeutigen Hinweis auf molekulares N₂O auf der Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche gibt.

3. Experimentelle Ergebnisse

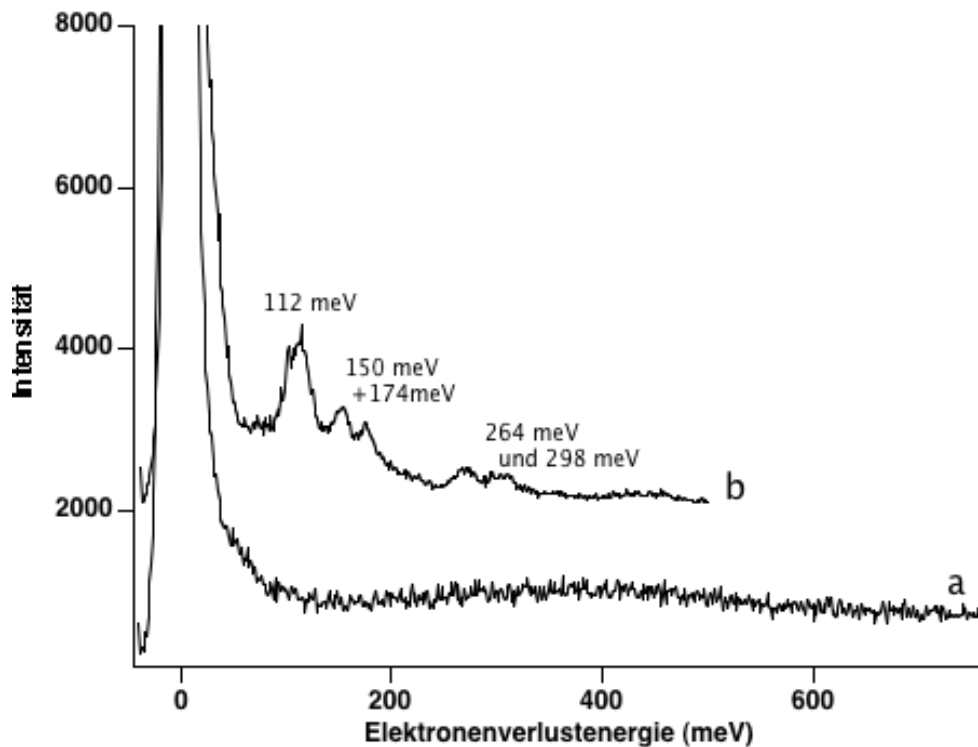


Abb. 51 EELS-Spektren im Bereich der Schwingungsanregung von einer $\text{Cs/Si(100)-(2\times 1):H/N}_2\text{O}$ -Oberfläche mit $U_p = 5$ eV in Spektrum b und dazu im Vergleich die $\text{Cs/Si(100)-(2\times 1):H}$ -Ausgangsoberfläche in Spektrum a: a) $\text{Cs/Si(100)-(2\times 1):H}$ mit $\theta_{\text{Cs}} = 5.2$ (will. Einheiten) bzw. 4.3 ML; b) $\text{Cs/Si(100)-(2\times 1):H/N}_2\text{O}$ mit $N_2\text{O}_{\text{ad}} = 153$ (will. Einheiten).

3.7.3 Weitere Reaktionsprodukte

Neben der Bildung von N_2 und N_2O aus NO -Dissoziationsprodukten ist auch die Entstehung von NO_2 denkbar. Diese wird zum Beispiel für eine K/Pt(111)/NO -Oberfläche von Kiskinova et al. [KIS1984] berichtet.

In Abb. 52 zeigen die Spektren a, b und c die NO_2 -Entwicklung für eine $\text{Cs/Si(100)-(2\times 1):H/NO}$ -Oberfläche für unterschiedliche NO -Adsorptionstemperaturen.

Dabei nimmt, deutlich zu erkennen in Spektrum b, die Menge gebildeten NO_2 bei einer NO -Adsorptionstemperatur von 170 K im Vergleich zur tieferen Adsorptionstemperatur von 100 K in Spektrum a zu. Kiskinova et al. [KIS1984] fanden für das System K/Pt(111)/NO die Bildung von NO_2 ab Adsorptionstemperaturen von mehr als 300 K, wobei Kalium eine NO_2 -stabilisierende Wirkung zugesprochen wird. Ab 700 K zerfällt NO_2 auf der K/Pt(111)/NO -Oberfläche.

Die Bildung von NO_2 für das System $\text{Cs/Si(100)-(2\times 1):H/NO}$ kann somit nicht ausgeschlossen werden.

3. Experimentelle Ergebnisse

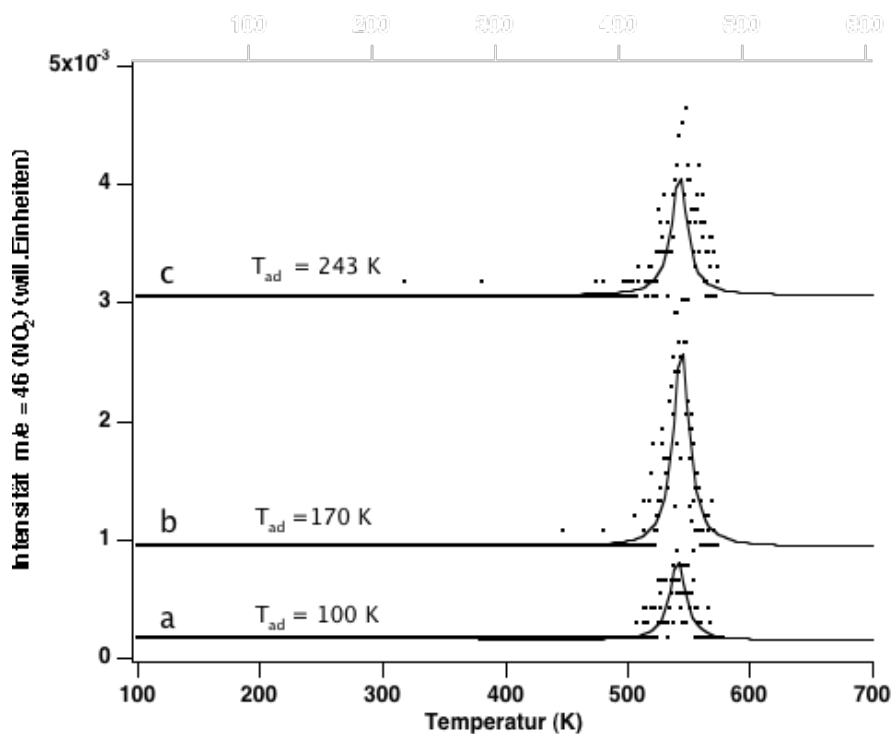


Abb. 52 Desorptionsspektren für NO_2 ($m/e = 46$) von einer $\text{Cs/Si}(100)-(2 \times 1): \text{H/NO}$ -Oberfläche für unterschiedliche NO -Adsorptionstemperaturen: a) $\text{NO}_{\text{ad}} = 1122$ (will. Einheiten), $T_{\text{ad}} = 100$ K, $\theta_{\text{Cs}} = 6.4$ (will. Einheiten) bzw. 5.3 ML; b) $\text{NO}_{\text{ad}} = 1075$ (will. Einheiten), $T_{\text{ad}} = 170$ K, $\theta_{\text{Cs}} = 5.2$ (will. Einheiten) bzw. 4.3 ML; c) $\text{NO}_{\text{ad}} = 950$ (will. Einheiten), $T_{\text{ad}} = 243$ K, $\theta_{\text{Cs}} = 4$ (will. Einheiten) bzw. 3.3 ML;

Weiterhin wird simultan zum Cäsiumhochtemperaturdesorptionspeak (vgl. Abb. 58) die Desorption einer Spezies mit $m/e = 17$ beobachtet. In Abb. 53 sind Thermodesorptionsspektren für $m/e = 17$ von der $\text{Cs/Si}(100)-(2 \times 1): \text{H/NO}$ -Oberfläche dargestellt.

Ein Vergleich mit den Spektren für $m/e = 18$ von dieser Oberfläche zeigt, dass es sich im Falle des Signals bei $m/e = 17$ nicht um ein Crackingprodukt desorbierenden Wassers handelt.

Eine Auftragung der Desorptionssignalintensität von $m/e = 17$ als Funktion der $m/e = 30$ -Desorptionssignalintensität im 550 K-Desorptionspeak (als Maß für die NO -Bedeckung der Oberfläche) ist in Abb. 54 dargestellt. Die Signalintensitäten von $m/e = 17$ als Funktion des $m/e = 30$ -Desorptionssignals zeigen eine lineare Abhängigkeit, allerdings ist ein Einsetzen der Bildung von $m/e = 17$ bezogen auf eine NO -Mindestkonzentration auf der Oberfläche, eine sehr fragwürdige Erscheinung.

3. Experimentelle Ergebnisse

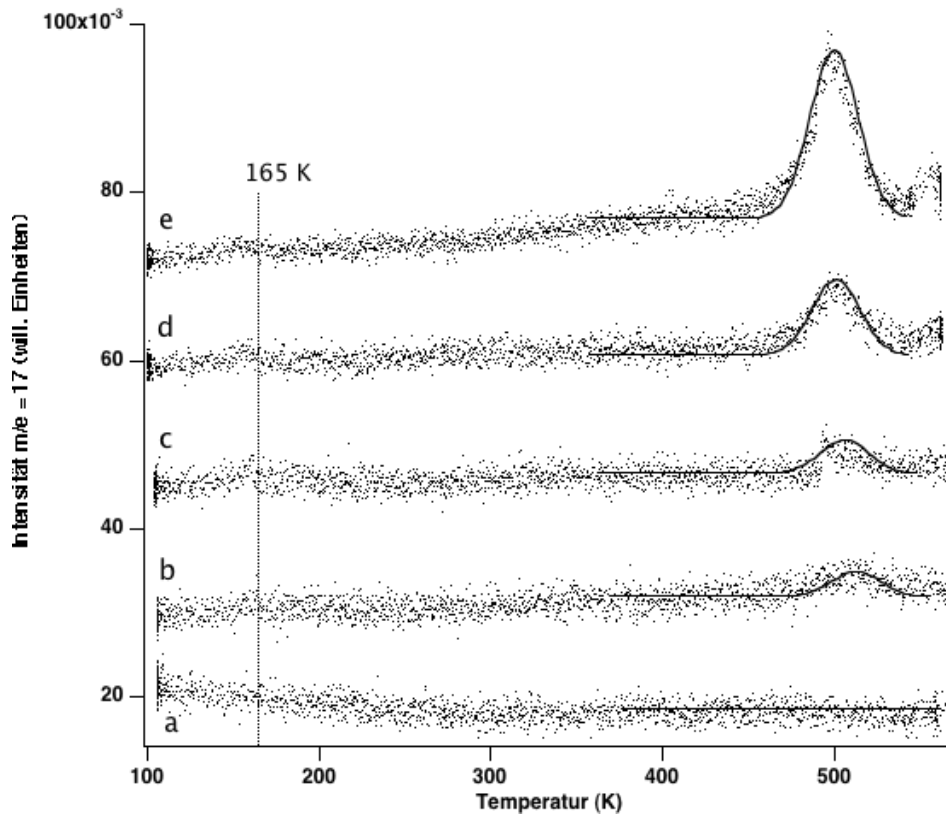


Abb. 53 Desorptionspektren für $m/e = 17$ von einer $\text{Cs/Si(100)-(2x1):H/NO}$ -Oberfläche mit $T_{ad}=95$ K. Die NO-Bedeckungen ist in Einheiten des $m/e = 30$ -Desorptionssignals des 550 K-Desorptionspeaks gegeben: a) $(m/e = 30)_{des} = 3.4$ (will. Einheiten), $\theta_{Cs}=2$ (will. Einheiten) bzw. 1.9 ML; b) $(m/e = 30)_{des} = 5.7$ (will. Einheiten), $\theta_{Cs}=2.3$ (will. Einheiten) bzw. 2 ML; c) $(m/e = 30)_{des} = 5.9$ (will. Einheiten), $\theta_{Cs}=2.4$ (will. Einheiten) bzw. 2 ML; d) $(m/e = 30)_{des} = 6.9$ (will. Einheiten), $\theta_{Cs}=1.3$ (will. Einheiten) bzw. 1 ML; e) $(m/e = 30)_{des} = 8.8$ (will. Einheiten), $\theta_{Cs}=3.2$ (will. Einheiten) bzw. 2.7 ML

Falls es sich also im Falle der Spezies mit $m/e = 17$ um kein Artefakt handelt, dann sind folgende Prozesse denkbar:

- Der Ursprung des Signals bei $m/e = 17$ kann, ähnlich wie im Falle der Desorption einer Spezies mit $m/e = 17$ von der $\text{Cs/Si(100)-(2x1):H/D}_2\text{O}$ -Oberfläche, (vgl. 3.6.2) eine Reaktion des aus der NO-Dissoziation hervorgehenden Sauerstoffs mit Wasserstoff aus der Wasserstoffpassivierungsschicht der Siliziumoberfläche sein.
- Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von NH_3 , die auch für das System NO auf Na/Graphit [GLE2003] gefunden wurde.

3. Experimentelle Ergebnisse

Eine dritte Möglichkeit ist ein Signal bei $m/e = 17$, welches als Spaltprodukt einer höherrmassigen Spezies im Ionisationsraum des Massenspektrometers entsteht wie z.B. aus dem Säurerest einer Sauerstoffsäure des Stickstoffs.

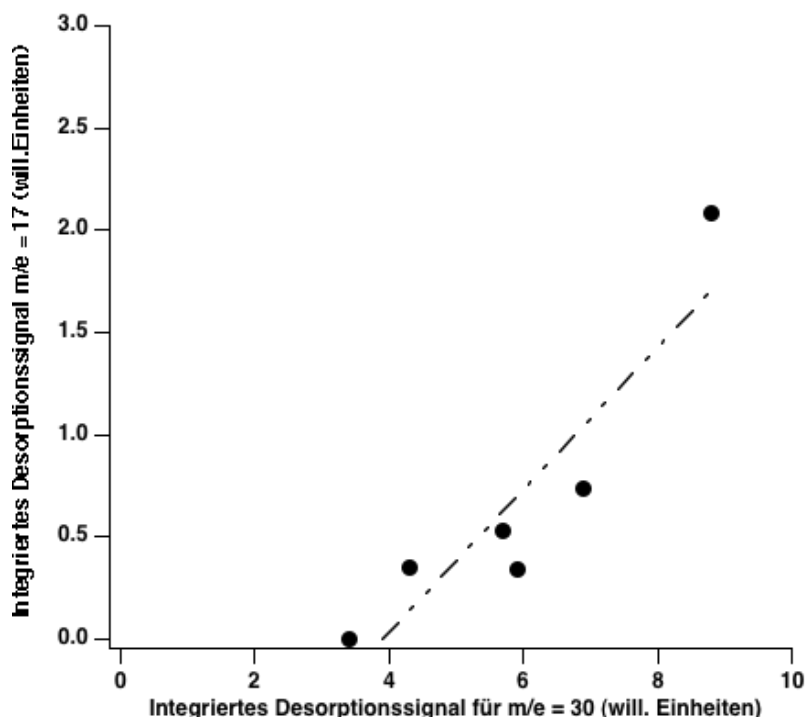


Abb. 54 Integriertes Desorptionssignal von $m/e = 17$ als Funktion der $m/e = 30$ -Signalintensität für die Desorption von einer Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche bei 550 K.

3.7.4 Kalibrierung:

Die Kalibrierung der mittels des Dosiersystems adsorbierten NO-Menge, also des integrierten $m/e = 30$ Adsorptionssignals (angegeben in willkürlichen Einheiten), findet über einen Vergleich der integrierten $m/e = 30$ -Signalintensitäten der Desorptionssignale im Hochtemperaturdesorptionspeaks zu den Signalintensitäten der Desorptionen von durch Hintergrundsdruck dosierten Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberflächen statt.

Es ergibt sich für eine mittels Hintergrundsdruck adsorbierte Menge NO von einem Langmuir ein Desorptionssignal bei $m/e = 30$ im 550 K-Desorptionspeak mit einer Fläche von von ~5 willkürlichen Einheiten. Weiterhin ergibt sich die Entsprechung der adsorbierten Menge in willkürlichen Einheiten zur Dosierung von einem Langmuir NO zu 66.7 willkürliche Einheiten ≈ 1 L.

3. Experimentelle Ergebnisse

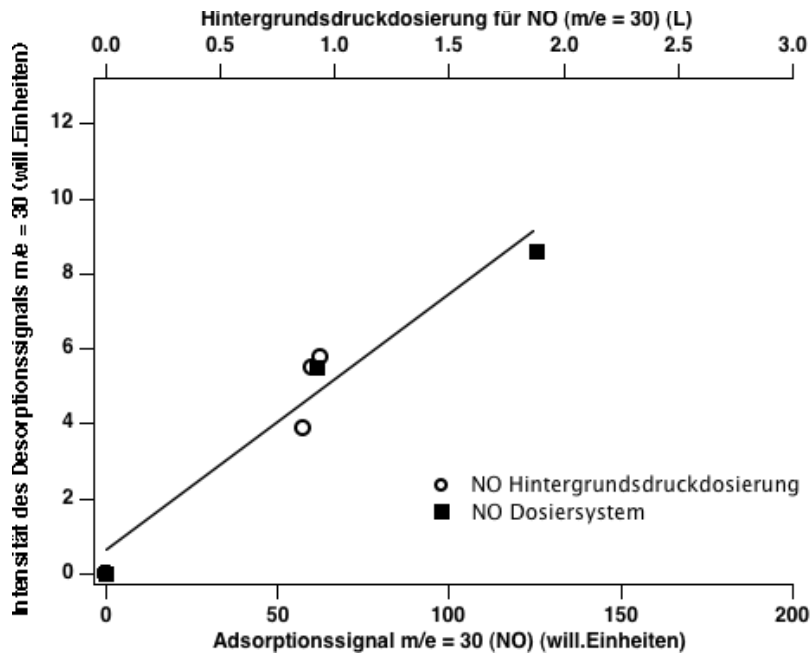


Abb. 55 Kalibrierung der NO-Adsorption mittels Vergleich der integrierten $m/e = 30$ Desorptionssignalintensitäten im 550 K-Peak im Falle der NO-Dosierung mit dem Dosiersystem zur NO-Hintergrundsdruckdosierung. Voraussetzung für den Vergleich war eine nach NO-Dosierung in bezug auf die Cäsiumbedeckung noch ungesättigte Oberfläche, d.h. ein noch vorhandener Multilagencäsium-peak.. Es ergaben sich folgende Entsprechungen : 1 L \approx 66.7 willkürlichen Einheiten der Adsorption; 1L \approx 5 willkürlichen Einheiten der Desorption

3.8 Cs: Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O und Cs/Si(100)-(2x1):H/NO

3.8.1 TPD

In Abb. 56 sind Spektren bei $m/e = 133$ für die Desorption von der Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-Oberfläche dargestellt. Man erkennt den Cäsiummultilagendesorptionspeak bei ~ 275 K. Mit steigender D₂O-Bedeckung von a bis f verringert sich die Intensität des Multilagenpeaks zugunsten eines Hochtemperaturpeaks bei ~ 460 K.

3. Experimentelle Ergebnisse

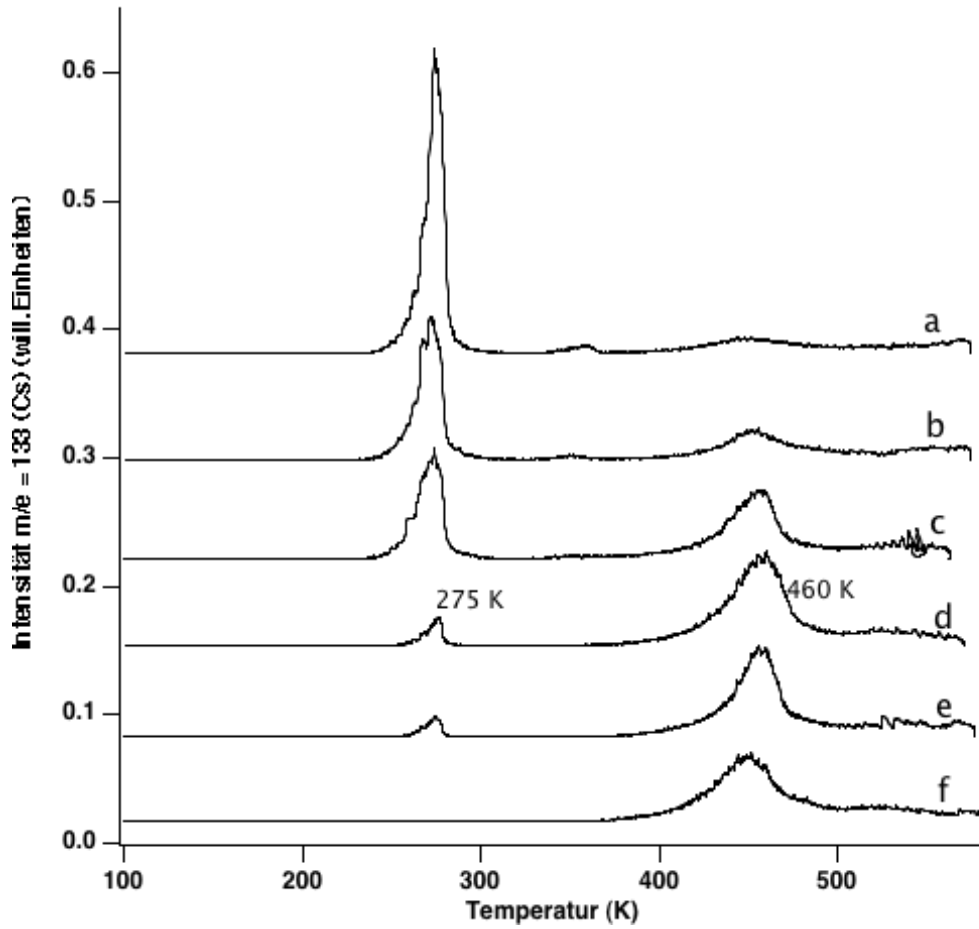


Abb. 56 Cäsium-($m/e = 133$)-Desorptionsspektren von Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-Oberflächen mit $T_{ad} = 95$ K: a) $\theta_{Cs} = 13$ (will. Einheiten) bzw. 11 ML, $\theta_{D_2O} = 0.07$ ML; b) $\theta_{Cs} = 10.5$ (will. Einheiten) bzw. 9 ML, $\theta_{D_2O} = 0.07$ ML; c) $\theta_{Cs} = 13$ (will. Einheiten) bzw. 11 ML, $\theta_{D_2O} = 0.07$ ML; d) $\theta_{Cs} = 12$ (will. Einheiten) bzw. 10 ML, $\theta_{D_2O} = 0.3$ ML; e) $\theta_{Cs} = 10$ (will. Einheiten) bzw. 8 ML, $\theta_{D_2O} = 0.85$ ML f) $\theta_{Cs} = 9.2$ (will. Einheiten) bzw. 8 ML, $\theta_{D_2O} = 1.8$ ML.

In Abb. 57 ist die dem Cäsiummultilagenpeak verlorengelassene Signalintensität als Funktion der adsorbierten D₂O-Konzentration aufgetragen. Der "Cs-Verbrauch" bei Adsorption von D₂O, d. h. die quantitative Peakverschiebung von Multilagenzäsium zu Hochtemperaturcäsium, ergibt eine lineare Abhängigkeit mit $\beta = 24 = [Cs]/[D_2O]$. Das entspricht nach einer Umrechnung der Cäsiumbedeckung in Monolageneinheiten einem Verhältnis von $[Cs \text{ (ML)}]/[D_2O \text{ (ML)}] \approx 20/1$.

3. Experimentelle Ergebnisse

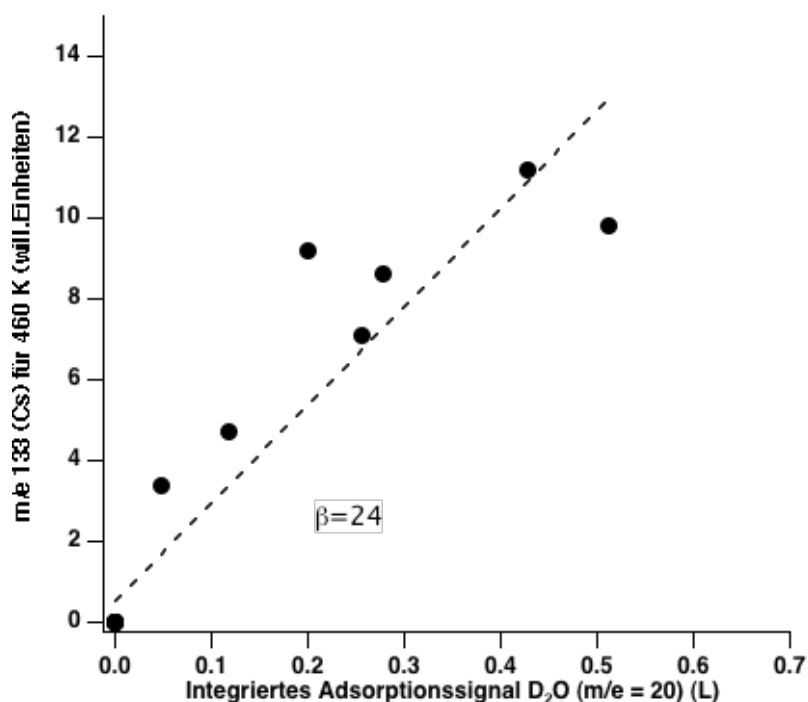


Abb. 57 Verbrauch des Multilagensäsius (m/e = 133) mit einer Desorptionstemperatur von 273 K, d.h integrierte Signalintensität für m/e = 133 bei 460 K als Funktion der adsorbierten D₂O-(m/e = 20)-Menge. Es ergibt sich ein Cäsium zu Wasser-Verhältnis von: $[Cs (ML)]/[D_2O+H_2O (ML)] \approx 10/1$ (Siehe Text)

Die adsorbierte D₂O-Menge in L wurde als Berechnungsgrundlage für den Cäsiumverbrauch verwendet, als eine Alternative zur Berechnung der Stöchiometrie über die desorbierte Wassermenge im ~460 K-Hochtemperaturdesorptionspeak (vgl. Abschnitt: 3.6.2).

Die Menge desorbierenden Multilagenwassers wurde zurückgerechnet auf die entsprechende Adsorptionsmenge an D₂O und von der Gesamtadsorptionsmenge abgezogen. Der Cäsiumverbrauch entspricht der Cäsiummenge des Hochtemperaturpeaks. Unter Berücksichtigung der Konzentrationsverhältnisse von $[D_2O]:[H_2O]=1:1$ für die Adsorption geht aus dem Verhältnis der Desorption $[Cs (ML)]/[D_2O (ML)] \approx 20/1$ folgender Zusammenhang hervor:
 $[Cs (ML)]/[D_2O+H_2O (ML)] \approx 10/1$.

In Abb. 58 sind Cäsiumdesorptionsspektren für das NO-bedeckte Cs/Si(100)-(2x1):H-System dargestellt. Von a bis f nimmt die NO-Bedeckung zu, wobei die Cäsiumbedeckung konstant gehalten wird. Man erkennt wiederum zwei Desorptionspeaks, einen bei ~280 K und einen weiteren bei 550 K. Der Tieftemperaturpeak ist dem schon erwähnten Multilagenpeak zuzuordnen. Für steigende NO-Bedeckung nimmt dieser jedoch an Intensität ab, zugunsten der Intensität des 550 K

3. Experimentelle Ergebnisse

Peaks. Der Desorptionspeak bei 550 K in Spektrum a zeigt einen Sprung in der Signalintensität der Originaldaten bei ungefähr 540 K, der verursacht wurde durch einen nicht beabsichtigten Sprung in der Temperaturrampe. So wurde nur der Teil des Spektrums zu einer Gaußfunktion gefittet, der dem linearen Verlauf der Temperaturrampe folgt. Daher erscheint der Desorptionspeak in diesem Spektrum zu niedrigeren Desorptionstemperaturen verschoben.

Die Darstellung der "verbrauchten" Cäsiummenge als Funktion der NO-Bedeckung ist in Abb. 59 gezeigt.

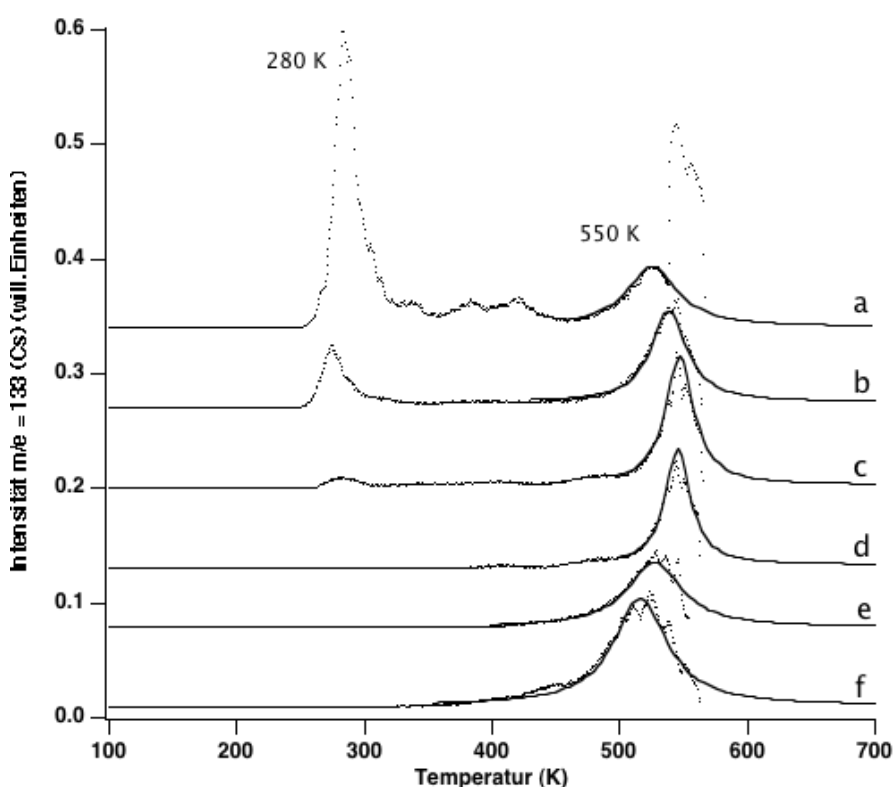


Abb. 58 Cäsium-($m/e = 133$)-Desorptionsspektren von Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberflächen mit $T_{ad} = 95$ K und einer Heizrate von 1 K/s. Die NO-Bedeckung ist über die Intensität des $m/e = 30$ -Desorptionssignals im 550 K-Desorptionspeak angegeben: a) $\theta_{Cs} = 5.7$ (will. Einheiten) bzw. 4.8 ML, ($m/e=30$)=6.5 (will. Einheiten); b) $\theta_{Cs} = 5.9$ (will. Einheiten) bzw. 5 ML, ($m/e=30$)=8.6 (will. Einheiten); c) $\theta_{Cs} = 4.5$ (will. Einheiten) bzw. 3.8 ML, ($m/e=30$)=9.8 (will. Einheiten); d) $\theta_{Cs} = 3.2$ (will. Einheiten) bzw. 2.7 ML, ($m/e=30$)=10.2 (will. Einheiten); e) $\theta_{Cs} = 3.1$ (will. Einheiten) bzw. 2.5 ML, ($m/e=30$)=8.9 (will. Einheiten); f) $\theta_{Cs} = 6.4$ (will. Einheiten) bzw. 5.3 ML, ($m/e=30$)=14 (will. Einheiten);

3. Experimentelle Ergebnisse

Das Maß der NO-Bedeckung (vgl. Abb. 59) ist hier angegeben in willkürlichen Einheiten des Desorptionssignals von $m/e = 30$ für den 550 K –Desorptionspeak. Sie ist somit ein Maß für die N_2O -Desorption. Eine Abschätzung der Stöchiometrie erfolgt hier zunächst über die Umrechnung der Desorptionssignalintensität von $m/e = 30$ in eine Signalintensität von $m/e = 44$, welche desorbierendem N_2O zuzuordnen ist (vgl. Abb. 45). Die Kalibrierung der desorbierenden N_2O -Menge im Hochtemperaturdesorptionspeak wird zu einem späteren Zeitpunkt vorgestellt. Das Ergebnis soll vorweggenommen werden und liefert: $1 \text{ ML } (N_2O) \equiv 60 \text{ Flächeneinheiten des Desorptionssignals}$ (vgl. 3.11). Damit ergibt der in Abb. 59 dargestellte Zusammenhang zwischen Cäsiumpeakintensität und Signalintensität von $m/e = 30$ mit $[Cs(\text{will. Einheiten})]/[m/e = 30 (\text{will. Einheiten})] = 0.4$ bzw. 0.48 ein Verhältnis der Cäsiumkonzentration zur produzierten N_2O -Konzentration: $[Cs(\text{ML})]/[N_2O(\text{ML})] \approx 8$ (verwendete Umrechnungsfaktoren: $[Cs (\text{will. Einheiten})]/[Cs (\text{ML})] = 1.2$, $[m/e = 44 (\text{will. Einheiten})]/[m/e = 30 (\text{will. Einheiten})] = 3.07$, $[m/e = 44 (\text{will. Einheiten})]/[N_2O (\text{ML})] = 60$).

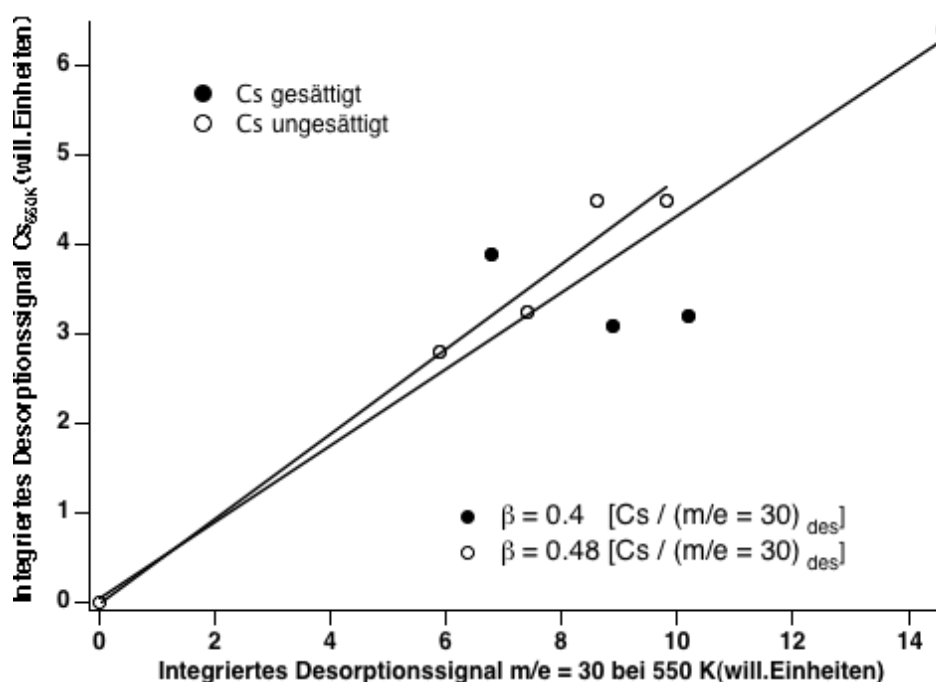


Abb. 59 Verbrauch des Cäsiummultilagenpeaks, d.h. integriertes Cs-($m/e = 133$)-Desorptionssignal bei 460 K (will. Einheiten), als Funktion der NO-Bedeckung, d.h. der integrierten $m/e = 30$ Signalintensität (will. Einheiten) für die Desorption bei 460 K von $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/NO$ -Oberflächen.

Die in Abb. 59 gemachte Unterscheidung zwischen einer gesättigten bzw. nicht gesättigten Cäsiumbedeckung bezieht sich auf die Nicht-Existenz bzw. Existenz von Multilagencäsium.

3. Experimentelle Ergebnisse

In Abb. 60 sind wiederum vergleichend zum Cäsiumsystem Kaliumdesorptionsspektren für das System K/Si(100)-(2x1)/NO dargestellt mit von a nach c steigender Kaliumbedeckung und einer NO-Bedeckung im Sättigungsbereich.

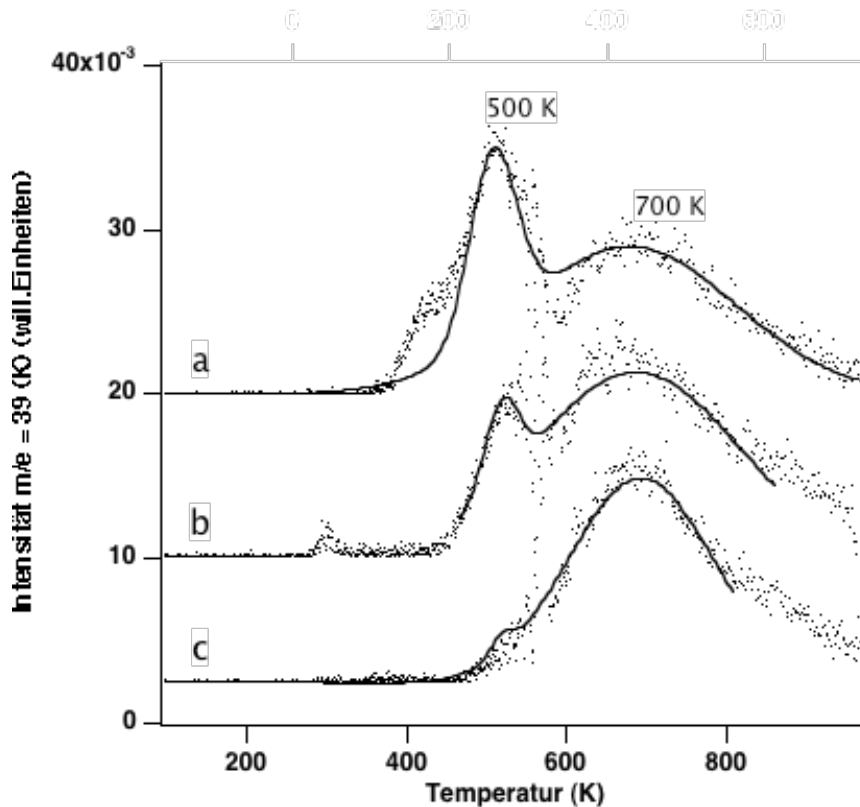


Abb. 60 Desorptionsspektren für K-($m/e = 39$) von einer K/Si(100)-(2x1)/NO-Oberfläche mit $T_{ad}=95$ K: a) $\theta_K = 1.5$ (willk. Einheiten), $NO_{ad} = 134$ (will. Einheiten); b) $\theta_K = 0.9$ (willk. Einheiten), $NO_{ad} = 52$ (will. Einheiten); c) $\theta_K = 0.2$ (willk. Einheiten), $NO_{ad} = 30$ (will. Einheiten) Die Kaliumbedeckungen wurden nicht kalibriert.

Man erkennt, dass der Kaliumdesorptionspeak bei ~500 K korrespondiert zur N_2O -Desorption, wie das schon aus den Spektren bei $m/e = 30$ von dieser Oberfläche geschlossen wurde (vgl. Abb. 49).

Das K/Si(100)-(2x1)/NO-System induziert ebenfalls NO-Dissoziation und zeigt eine resultierende N_2O -Bildung. Allerdings findet die N_2O -Desorption bei einer tieferen Temperatur von ~500 K im Vergleich zum Cäsiumsystem bei ~550 K statt. Adsorption von NO auf dem Kaliumsystem stabilisiert, wie auch NO-Adsorption auf dem Cäsiumsystem, die Alkalimetallschichten gegen Desorption, wobei der Effekt weniger stark für Kalium ausgeprägt ist. Der Kaliummultilagenpeak liegt bei einer Desorpti-

3. Experimentelle Ergebnisse

onstemperatur von 308 K. Im Vergleich dazu desorbiert Multilagencäsium schon bei 275 K.

3.9 Photochemie: Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O

3.9.1 TPD

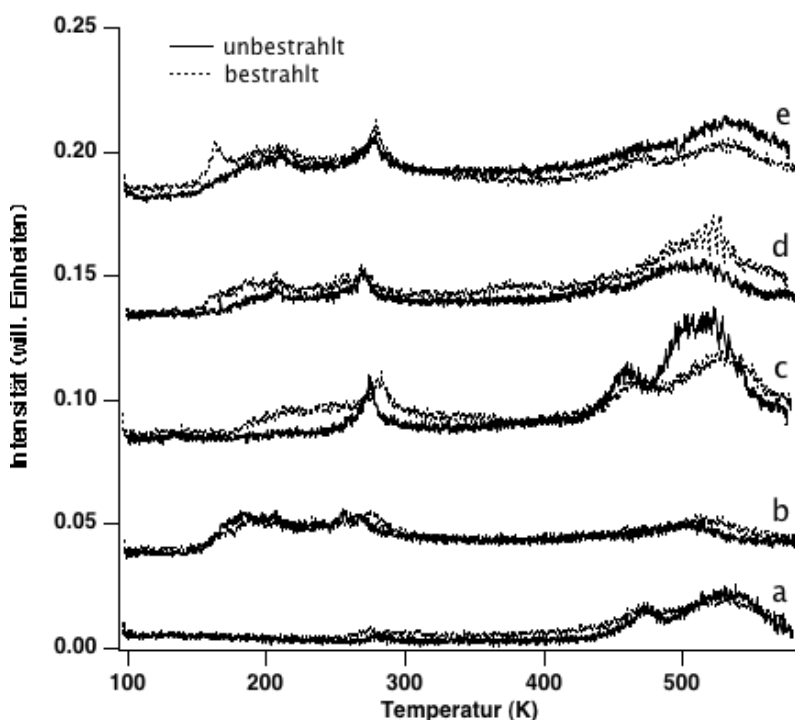


Abb. 61 Desorptionsspektren für $m/e = 17$ von photochemisch behandelten ($+10^{19}$ Photonen (6.4 eV)) Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-Oberflächen für $T_{ad}=95$ K im Vergleich dazu Spektren von nicht photochemisch behandelten Oberflächen:

e) $\theta_{Cs}=2.9$ (will. Einheiten) bzw. 2.4 ML, $\theta_{D2O}=0.5$ ML; $\theta_{Cs}=2.9$ (will. Einheiten) bzw. 2.4 ML, $\theta_{D2O}=0.5$ ML und Photonen;

d) $\theta_{Cs}=6.1$ (will. Einheiten) bzw. 5 ML, $\theta_{D2O}=0.3$ ML; $\theta_{Cs}=6.1$ (will. Einheiten) bzw. 5 ML, $\theta_{D2O}=0.5$ ML und Photonen;

c) $\theta_{Cs}=1.7$ (will. Einheiten) bzw. 1.4 ML, $\theta_{D2O}=0.36$ ML; $\theta_{Cs}=8.6$ (will. Einheiten) bzw. 7.1 ML, $\theta_{D2O}=0.36$ ML und Photonen

b) $\theta_{Cs}=4.9$ (will. Einheiten) bzw. 4 ML, $\theta_{D2O}=0.36$ ML; $\theta_{Cs}=4.6$ (will. Einheiten) bzw. 3.8 ML, $\theta_{D2O}=0.28$ ML und Photonen

a) $\theta_{Cs}=8.1$ (will. Einheiten) bzw. 6.8 ML, $\theta_{D2O}=0.1$ ML; $\theta_{Cs}=5.5$ (will. Einheiten) bzw. 4.5 ML, $\theta_{D2O}=0.5$ ML und Photonen

3. Experimentelle Ergebnisse

Die Vielfältigkeit der D_2O -Adsorptionszustände auf einer mit Cäsium bedeckten $Si(100)-(2 \times 1):H$ -Oberfläche und die daraus resultierende Vielfalt möglicher desorbierender Spezies erschwert die reproduzierbare Herstellung einer exakt gleichen $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/D_2O$ -Oberfläche.

Ein Vergleich mit einem photochemisch behandelten System unter dem Aspekt der Peakverschiebung, Peakneubildung oder photoinduzierten Phasenumwandlung ist erschwert. Um dieses zu demonstrieren, sind in Abb. 61 die Spektren der bestrahlten Systeme denen der nichtbestrahlten Systeme mit gleicher D_2O - und Cäsium-Bedeckung gegenübergestellt. Die verwendeten Photonendosen lagen im Bereich von 10^{19} Photonen/ cm^2 (6.4 eV).

Aufgrund des eben Gesagten sind Unterschiede in den Peakformen und Besetzungen der unterschiedlichen Adsorptionsplätze auf Zufälligkeiten des Systems und nicht zu vermeidende Unterschiede in den D_2O - bzw. Cäsiumbedeckungen zurückzuführen.

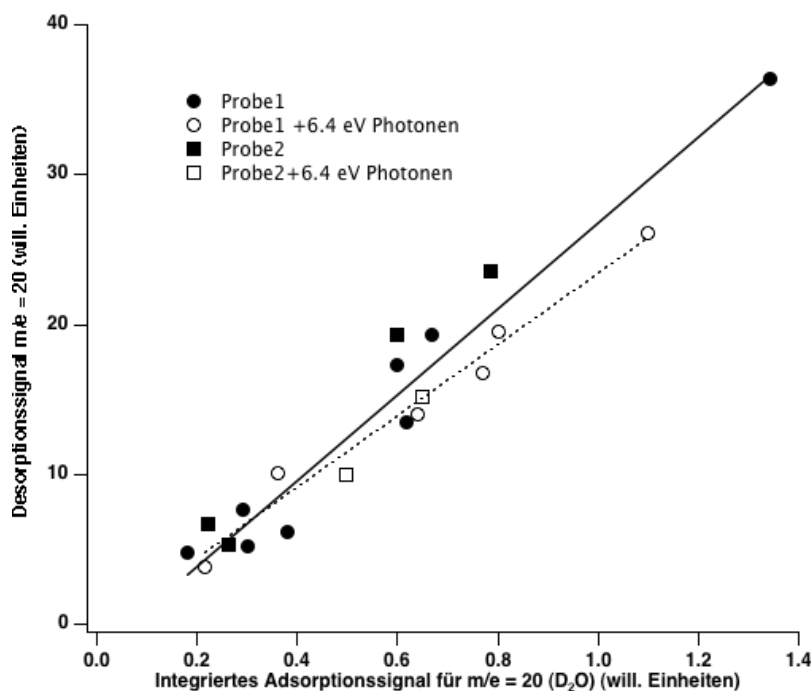


Abb. 62 Integriertes Desorptionssignal für $m/e = 20$ (D_2O) für die Desorption von $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/D_2O$ -Oberflächen als Funktion der adsorbierten D_2O -Menge für die photochemisch behandelte im Vergleich zur nicht photochemisch behandelten Oberfläche

Ein Vergleich der integrierten Desorptionssignalintensitäten von $m/e = 20$ als Funktion der adsorbierten D_2O -Menge (angegeben in willkürlichen Einheiten) für das nicht bestrahlte System mit dem bestrahlten System ist in Abb. 62 dargestellt. Die offenen Symbole beziehen sich auf die bestrahlte Oberfläche und lassen eine leichte Tendenz in Richtung einer Verringerung der Desorptionssignalintensitäten erkennen. Die Gesamtphotonenzahl für die photochemisch behandelten Systeme lag in einem

3. Experimentelle Ergebnisse

Bereich von 10^{19} bis zu 10^{20} Photonen/cm². Die leichte relative Verringerung der Signalintensität für das photochemisch behandelte System ergibt unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit eine Abschätzung des Wirkungsquerschnittes für die photoneninduzierte Desorption bzw. Dissoziation von $\sigma \ll 10^{-21}$ cm² (Zur Berechnung des photochemischen Wirkungsquerschnitts vgl. 3.10.1).

3.9.2 EELS

Da photochemisch substratinduzierte Effekte hauptsächlich an der Grenzfläche Substrat/Adsorbat erwartet werden, sind die D₂O-Bedeckungen für die im EELS betrachteten Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-Oberflächen vgl. Abb. 63 unterhalb der Ausbildung einer Monolage angesiedelt.

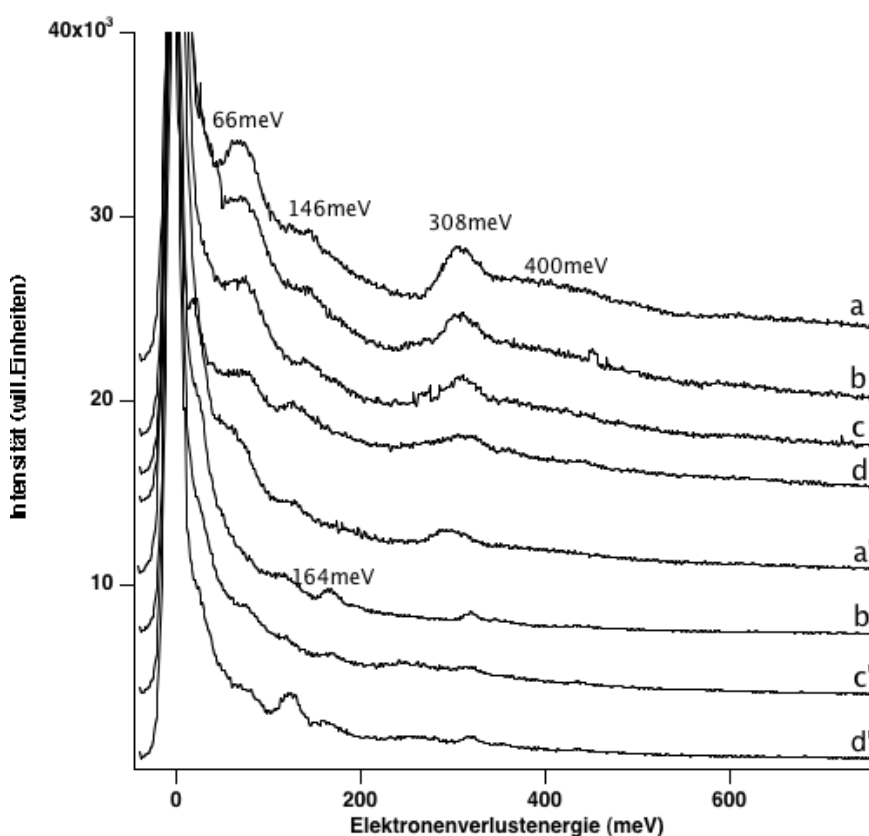


Abb. 63 EELS-Spektren von photochemisch behandelten Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-Oberflächen im Vergleich zu nicht behandelten mit $T_{ad} = 95$ K und $U_p = 5$ eV: a) $\theta_{D_2O} = 0.4$ ML, $\theta_{Cs} = 6.7$ (will. Einheiten) bzw. 5.6 ML a') + 1.4×10^{19} Photonen; b) $\theta_{D_2O} = 0.3$ ML, $\theta_{Cs} = 4.7$ (will. Einheiten) bzw. 3.8 ML b') + 3.4×10^{19} Photonen; c) $\theta_{D_2O} = 0.2$ ML, $\theta_{Cs} = 3.8$ (will. Einheiten) bzw. 3 ML c') + 1.4×10^{19} Photonen; d) $\theta_{D_2O} = 0.08$ ML, $\theta_{Cs} = 5.5$ (will. Einheiten) bzw. 4.6 ML d') + 1.4×10^{19} Photonen

3. Experimentelle Ergebnisse

Die EELS-Spektren für das Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-System mit den D₂O- und H₂O-typischen Verlustenergien (Spektren a, b, c und d) zeigen nach photochemischer Behandlung (Spektren a', b', c' und d') eine Verringerung der oben genannten Verlustpeakintensitäten.

Eine mögliche Ursache kann eine strukturelle Umorientierung in der Eisphase sein, wie sie für das System Wasser auf Graphit [CHA1998] beobachtet wird. Das Ausmaß dieser strukturellen Umlagerung muß dann im Sinne einer Veränderung in den Sublimationsenergien der unterschiedlichen Wasserphasen zu gering sein, um mit Thermodesorptionsmessungen auflösbar zu sein. Dieser Effekt der Peakintensitätsverminderung in den EELS-Spektren tritt für das Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-System nur für Cäsiumbedeckungen von mehr als einer Monolage auf.

Eine Veränderung der FWHM des elastischen Peaks nach photochemischer Behandlung der Oberfläche ist ebenfalls zu beobachten (vgl. Abb. 64 und Abb. 65).

Der Vergleich der FWHM der elastischen Peaks für die bestrahlte und nicht bestrahlte Oberfläche ergibt deutlich eine Verringerung im Falle der bestrahlten Systeme.

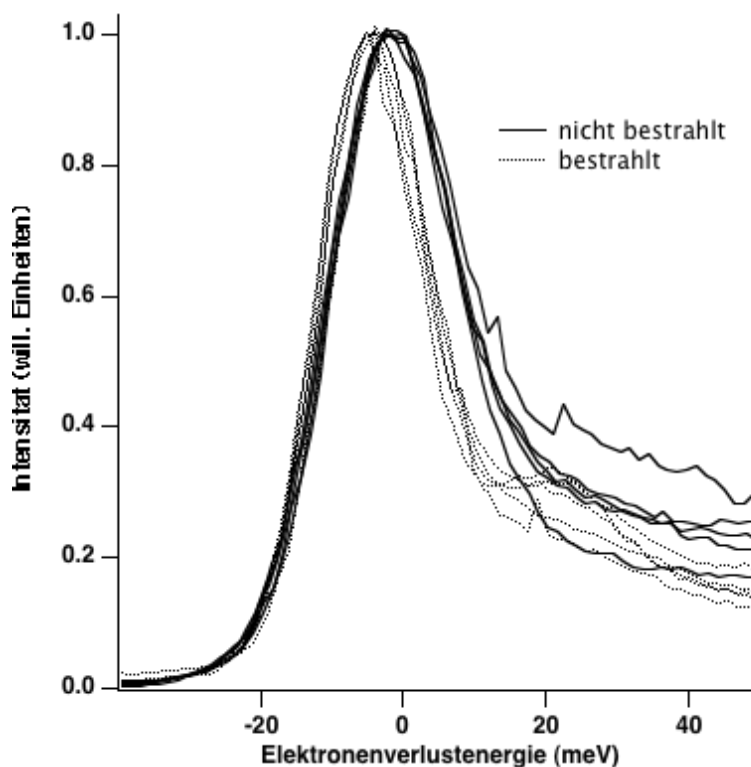


Abb. 64 Veränderung der Peakbreite des elastischen Peaks (FWHM) für die Systeme Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O und Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O + Photonen; Für die photochemisch behandelten Oberflächen verringert sich die FMHW für gleiche Ausgangsintensität des Primären Elektronenstrahls.

3. Experimentelle Ergebnisse

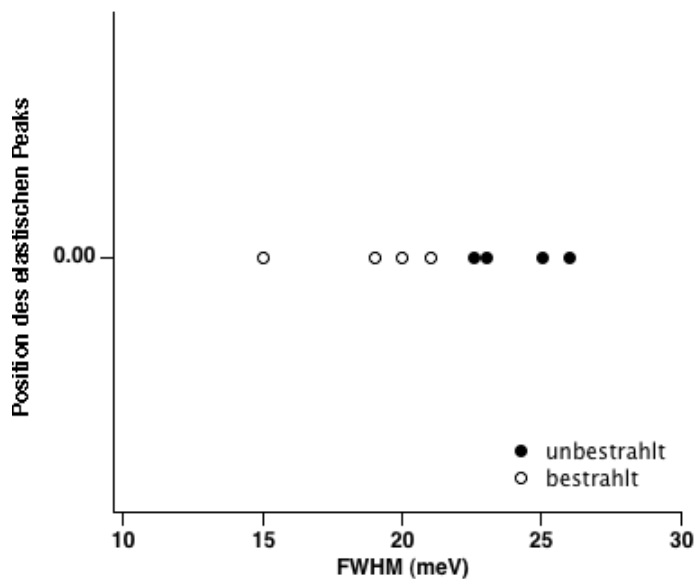


Abb. 65 Darstellung der FWHM für die elastischen Peaks (vgl. Abb. 64)

Eine vorläufige Erklärung basiert auf dem Streuverhalten der Elektronen von der Oberfläche. So ist denkbar, dass die Photonen auf der Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-Oberfläche eine Umorientierung in der Eisphase induzieren. Dadurch wird die Streueffizienz der Oberfläche verbessert (vgl. 2.3.).

So berichten Frederick et al. [FRE1993] von einer höheren Wahrscheinlichkeit stattfindender Mehrfachverluststreuungen für ungeordnete Systeme. Da alle EELS-Spektren auf die Intensität des elastisch gestreuten Elektronenstrahls normiert sind, d. h. alle Spektren mit der gleichen Intensität elastisch gestreuter Elektronen aufgenommen werden, bedeutet eine verbesserte Streueffizienz der Oberfläche die Notwendigkeit, den einfallenden Elektronenstrahl in seiner Intensität zu verringern. Dieses bedeutet, dass unter den vorgestellten Voraussetzungen eine „glattere“ Probe mit weniger Elektronen beschossen wird, somit weniger inelastische Verluste induziert werden im Vergleich zur rauen Oberfläche.

Die Verringerung der Peakintensität für die photochemisch behandelte Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-Oberfläche muss also nicht als Indiz für photochemisch induzierte Photodesorption von Wasser gewertet werden.

Die Veränderung des FWHM kann auch, wie in den EELS-Grundlagen dargelegt, Ausdruck einer veränderten Ladungsträgerkonzentration auf der Oberfläche sein, so dass der Effekt einer Veränderung der FWHM für die Bedeckung der Siliziumoberfläche mit Cäsium erwartet wurde, dort aber nicht beobachtet werden konnte. Davon ausgehend ist auch im oben beschriebenen Falle des photochemisch behandelten Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-Systems der Einfluss einer veränderten Ladungsträgerkonzentration in der Oberfläche als Ursache für das veränderte FWHM zu vernachlässigen.

3. Experimentelle Ergebnisse

3.10 Photochemie: Cs/Si(100)-(2x1):H/NO

3.10.1 TPD

In Abb. 66 sind Postbestrahlungsspektren für $m/e = 30$ für das Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-System dargestellt. Spektrum a zeigt das unbestrahlte System.

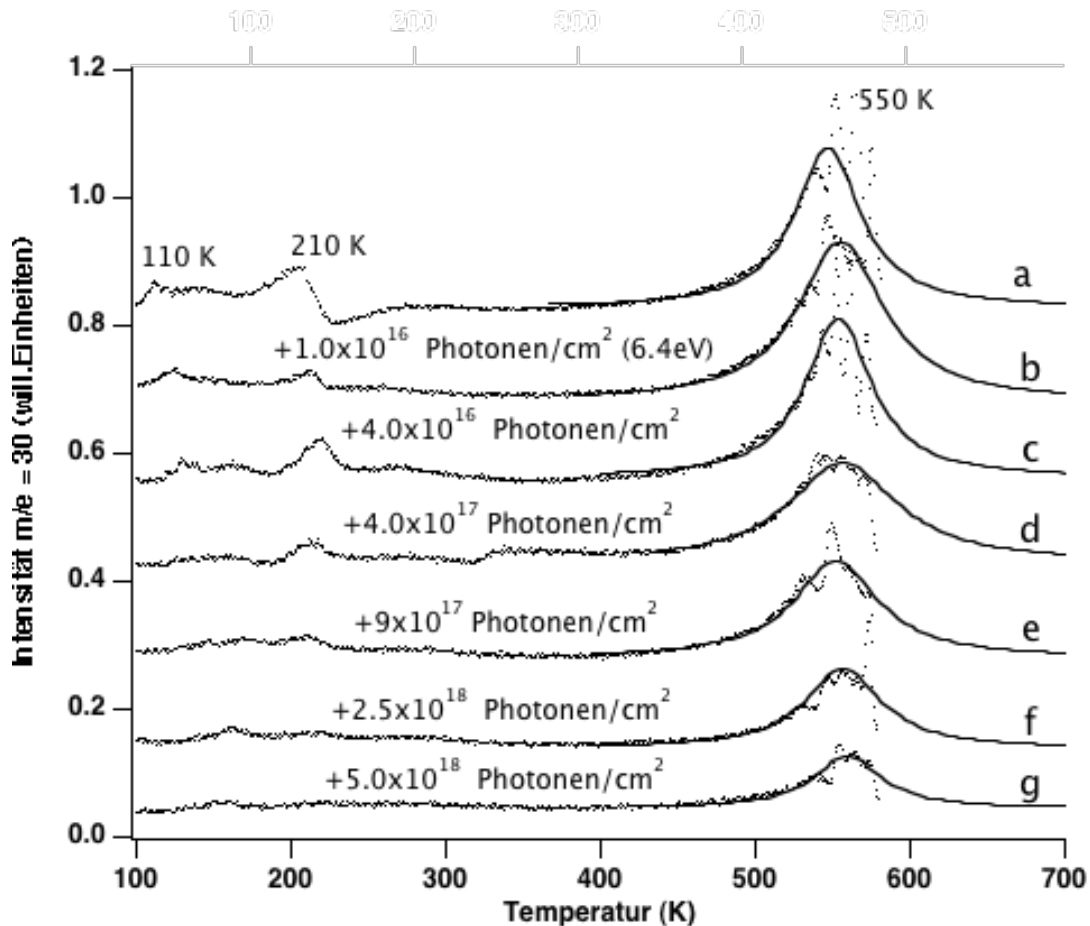


Abb. 66 Desorption von $m/e = 30$ von photochemisch behandelten (Photonenenergie 6.4 eV) Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberflächen. Die NO-Bedeckung ist in Einheiten des NO-Adsorptionssignals angegeben; Die Cäsiumbedeckung liegt für alle Oberflächen bei $\theta_{Cs} \approx 2$ (will. Einheiten) bzw. 1.6 ML, ausser für b mit $\theta_{Cs} \approx 6.6$ (will. Einheiten) bzw. 5.5 ML. a) unbestrahlte Oberfläche mit $NO_{ad} = 1033$ (will. Einheiten); b) $NO_{ad} = 1078$ (will. Einheiten); c) $NO_{ad} = 1158$ (will. Einheiten); d) $NO_{ad} = 1050$ (will. Einheiten); e) $NO_{ad} = 1076$ (will. Einheiten); f) $NO_{ad} = 1030$ (will. Einheiten); g) $NO_{ad} = 1096$ (will. Einheiten);

Für die Spektren bei $m/e = 30$ sind die Peaks bei 110 K, 210 K und 550 K erkennbar, welche für Photonendosen zwischen 10^{16} bis 10^{19} Photonen/cm² (6.4 eV) deutlich an Intensität verlieren.

3. Experimentelle Ergebnisse

Entsprechende Spektren für $m/e = 28$ und $m/e = 44$ sind in Abb. 67 und Abb. 68 dargestellt.

Im Falle der N_2 -Spektren nehmen Peaks bei ~ 210 K und ~ 275 K mit fortschreitender Bestrahlung deutlich an Intensität zu. Als Ursache für das Auftreten dieser Peaks war eine Verunreinigung auf Kohlenstoffbasis angenommen worden.

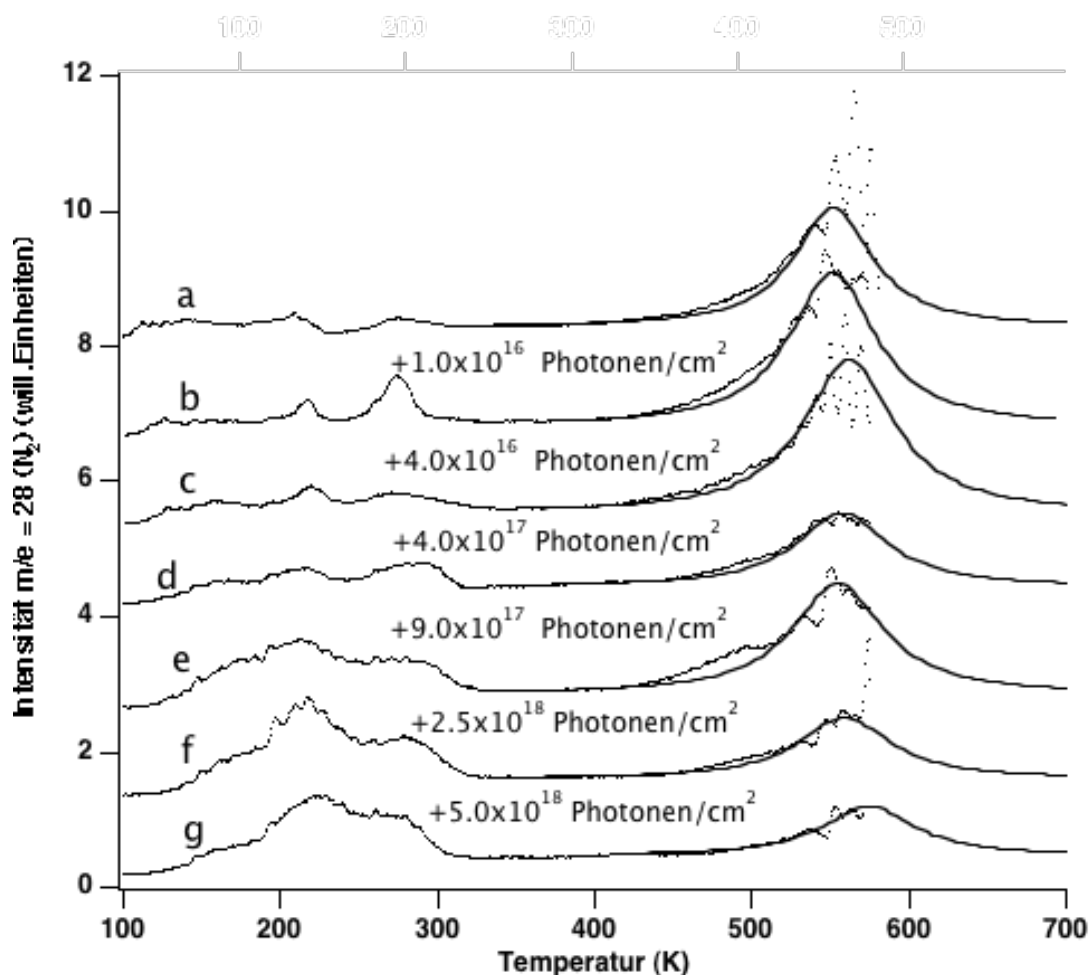


Abb. 67 Desorptionsspektren von $m/e = 28$ (N_2) von photochemisch behandelten $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/NO$ -Oberflächen: die NO - und Cäsiumbedeckungen entsprechen denen in Abb. 66

a) unbestrahlte Oberfläche; b–g) steigende Photonendosis

Die durch Stickstoffoxide verursachten Thermodesorptionspeaks werden, wie in den Spektren b–g zu erkennen ist (Abb. 67), mit zunehmender Photonendosis kleiner.

Für N_2O -Desorption von der $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/NO$ -Oberfläche (vgl. Abb. 68) zeigen sich die wohlbekannten Desorptionspeaks bei 110 K und bei 550 K. Auch für die Spektren bei $m/e = 44$ zeigt sich mit zunehmender Photonendosis (b–g) eine Abnahme der Peakintensität sowohl für die molekular adsorbierte N_2O -Spezies bei

3. Experimentelle Ergebnisse

110 K als auch für die aus NO-Dissoziationsprodukten gebildeten N₂O-Spezies bei 550 K.

Exemplarisch ist die Abnahme des integrierten Desorptionssignals von $m/e = 44$ als Funktion der Photonendosis für den 550 K –Desorptionsspeak in Abb. 69 dargestellt. Die Abnahme des Desorptionssignals kann nicht explizit der Photodissoziation oder der Photodesorption zugeordnet werden. So wird der berechnete Photowirkungsquerschnitt auf eine Summe beider Prozesse zu beziehen sein.

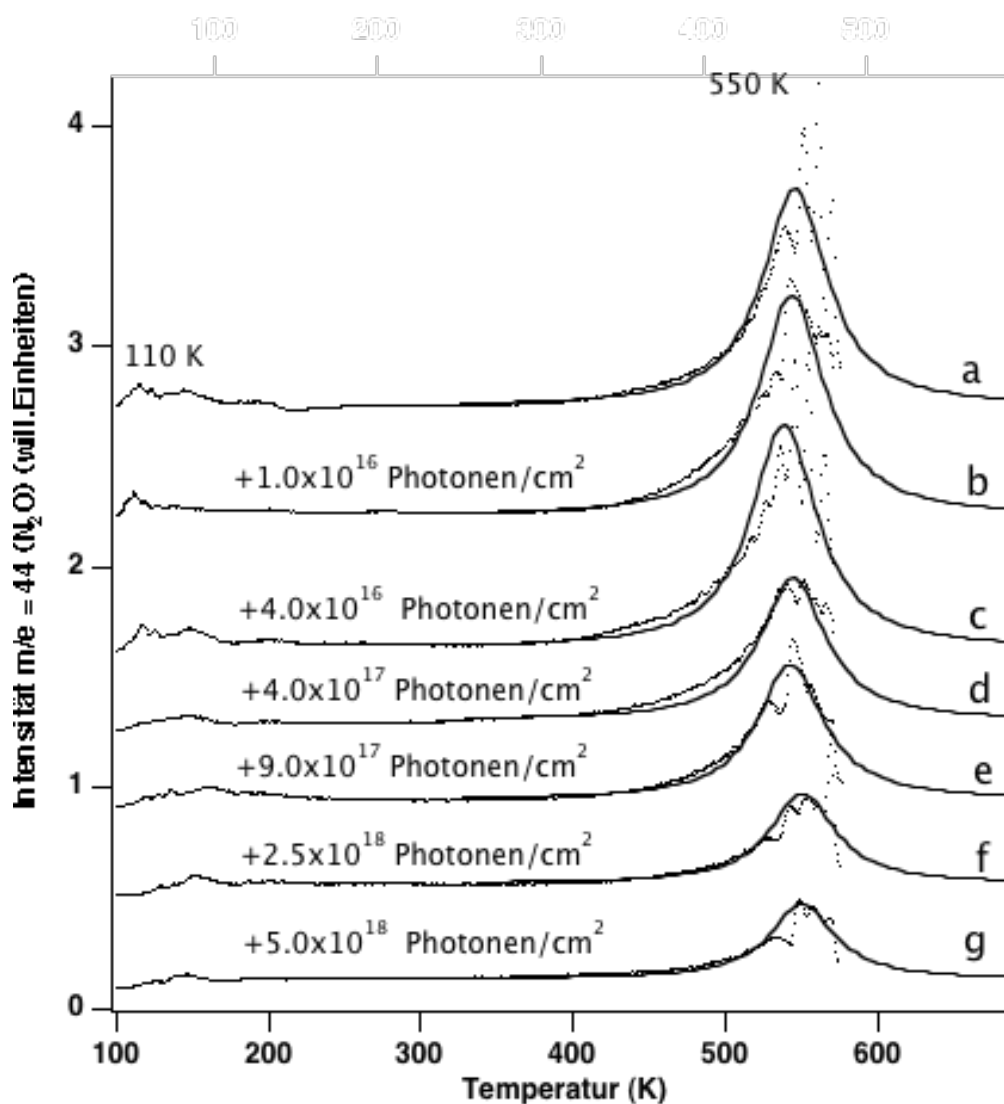


Abb. 68 Desorptionsspektren für $m/e = 44$ (N₂O) von photochemisch behandelten Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberflächen; Bezüglich der NO- und Cäsiumbedeckungen siehe Abb.66:
a) unbestrahlte Oberfläche: b-g) steigende Photonendosis

Weiterhin wird angenommen, dass der Photoprozess eine Reaktion erster Ordnung ist, womit gilt:

3. Experimentelle Ergebnisse

$$d[NO] / d n_{ph} = -\sigma[NO] \quad (3-6)$$

mit n_{ph} dem Photonenfluß (Photonen/cm²). Ohne Berücksichtigung der Bedeckungsabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts ergibt sich:

$$\ln \left\{ \frac{[NO]}{[NO]_0} \right\} = -\sigma n_{ph} \quad (3-7)$$

Mit $[NO]_0$ der NO-Anfangsbdeckung. Die Abnahme des Desorptionssignals wird mittels Abb. 55 in eine N₂O-Teilchenzahl umgerechnet. Eine halblogarithmische Darstellung der noch auf der Oberfläche befindlichen Teilchenzahl gegen die einwirkende Photonenzahl ergibt den Wirkungsquerschnitt des Photoprozesses.

Damit erhält man:

$$\sigma_{\text{Masse44-550K}} \Rightarrow 6.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$$

Es wird für die Berechnung des Wirkungsquerschnittes [ZHO1991] für den Photoreaktionsprozess ein Fehler von 20% angegeben.

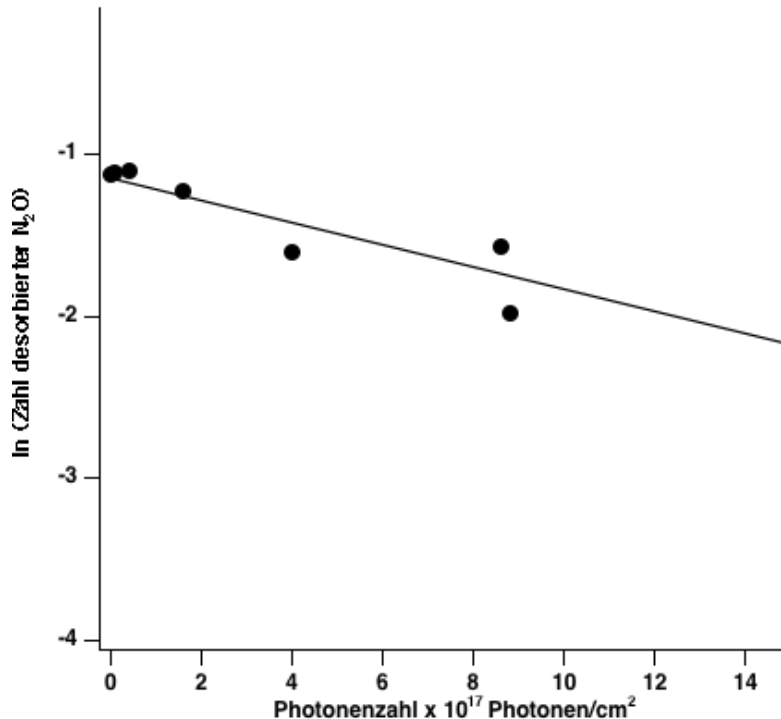


Abb. 69 Halblogarithmische Darstellung des Integrierten Desorptionssignal von $m/e = 44$ (N₂O) für den 550 K Desorptionspeak für das System Cs/Si(100)-(2x1):H/NO als Funktion der Photonendosis. Aus der eingezeichneten Geradensteigung ergibt sich der Wirkungsquerschnitt des Photoprozesses zu $\sigma_{\text{Masse44-550K}} \Rightarrow 6.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$.

3. Experimentelle Ergebnisse

3.10.2 EELS

Die Veränderungen, die durch photochemische Behandlung der Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche im EELS zu beobachten sind, zeigt Abb. 70.

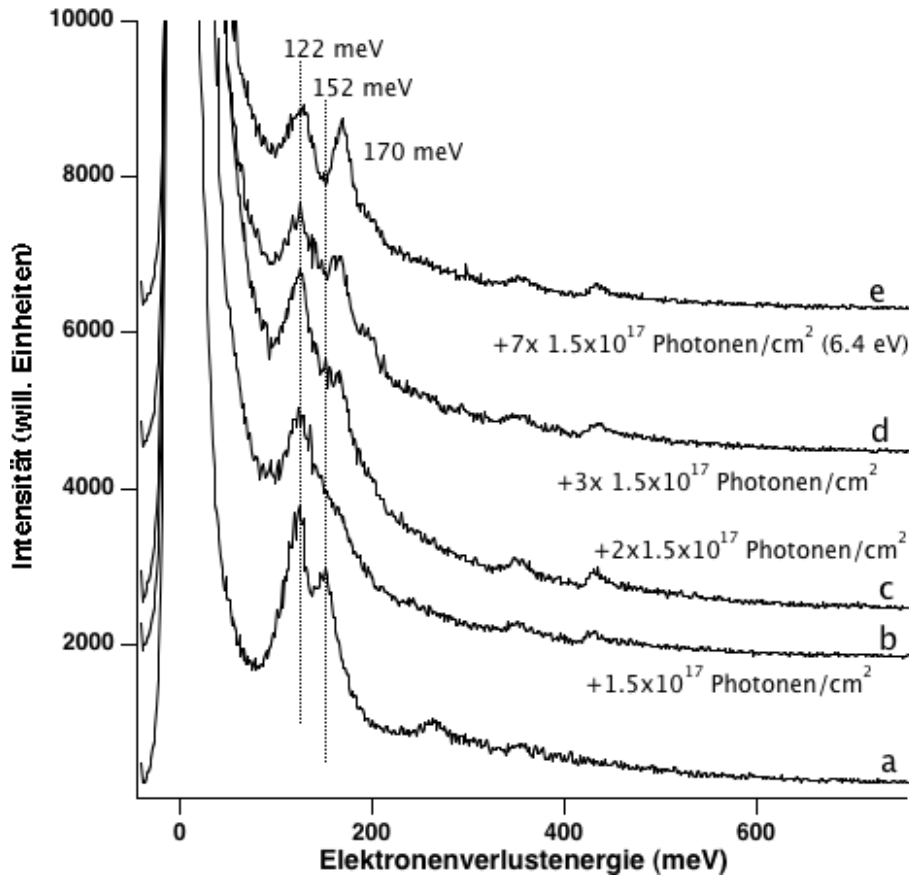


Abb. 70 EELS-Spektren im Bereich der Schwingungsanregung von photochemisch behandelten Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberflächen; a) unbestrahltes Ausgangssystem mit $\theta_{\text{Cs}}=5.1$ (will. Einheiten) bzw. 4.3 ML und $\text{NO}_{\text{ad}}=1320$ (will. Einheiten), $T_{\text{ad}}=95$ K, $U_p=5$ eV

Wie in 3.7.2 beschrieben, erkennt man im Spektrum a für die nicht photochemisch behandelte Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche einen Verlustpeak bei ~ 122 meV und bei ~ 152 meV. Eine Photonendosis von 1.5×10^{17} Photonen/cm² läßt den 122 meV-Peak konstant und den 152 meV-Peak verschwinden bzw. zu höheren Verlustenergien wandern (b). Die Spektren c-d zeigen eine Peakverschiebung über eine Verlustenergie von 168 meV bis hin zu einer Verlustenergie von 170 meV (e). Die für das unbestrahlte System beobachteten Verluste waren für den 122 meV-Peak einer asymmetrischen Streckschwingung einer Si-O-Bindung und für den 152 meV-Peak einer NO-Streckschwingung einer in einen $\text{Cs}_x\text{O}_y\text{N}_z$ -Komplex eingebundenen NO-Gruppe zugeordnet worden. Die Frequenz der NO-Streckschwingung hängt von der N-O-Bindungstärke ab, diese wiederum von der Beschaffenheit der Umgebung.

3. Experimentelle Ergebnisse

Die Verschiebung der NO Streckschwingung zu höheren Energien bedeutet eine N–O–Bindungsstärkung.

Für N_2O berichten Kubo et al. [KUB1997] von einer Blauverschiebung der NO–Streckschwingung des $\alpha\text{-N}_2\text{O}$ mit zunehmender Oxidation der Oberfläche und erklären das über mechanische Renormalisierungseffekte. Eine andere Erklärung bezüglich des N_2O liefern Müller und Bagus [MÜL1986]. Sie gehen von verstärkten elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffzentren aus, welche mit steigender Oxidation der Oberfläche zunehmen und damit die Blauverschiebung verursachen.

Mittels des Elektronegativitätskonzeptes kann argumentiert werden, dass die Oxidation der Oberfläche eine Erhöhung der lokalen Austrittsarbeit induziert. Der Elektronenladungstransfer vom Substrat zum NO, welcher die NO–Substratbindung ausmacht, ist erschwert. Dieses führt dann zur NO–Bindungsstärkung, da auf das antibindende $2\pi^*$ –Orbital des NO weniger Ladungsdichte übertragen wird.

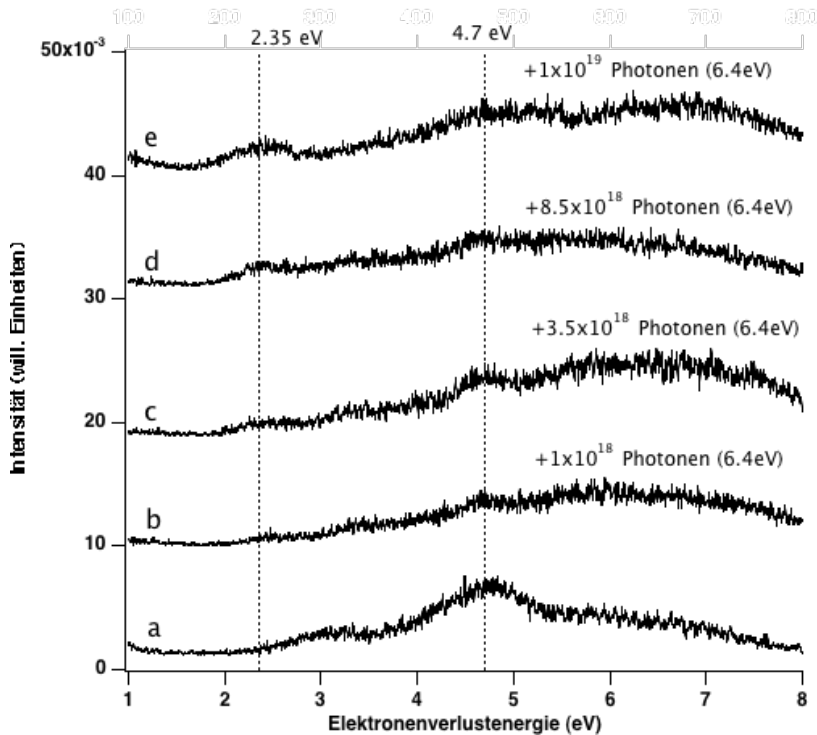


Abb. 71 EELS-Spektren im Bereich elektronischer Anregung von photochemisch behandelten $\text{Cs/Si(100)-(2\times1):H/NO}$ -Oberflächen mit $U_p = 9.1$ eV; a) unbestrahltes $\text{Cs/Si(100)-(2\times1):H/NO}$ -Ausgangssystem mit $\theta_{\text{Cs}} = 3.7$ (will. Einheiten) bzw. 3 ML, $\text{NO}_{\text{ad}} = 1124$ (will. Einheiten); b–e) zunehmende Photonendosis

3. Experimentelle Ergebnisse

Man kann zusammenfassend davon ausgehen, dass die Alkalikoadsorption die Oxidation der Siliziumoberfläche unterstützt [SOU1986], welche für die Cs/Si(100)-(2x1):H-Oberfläche durch Photonenbeschuss verstärkt stattfindet.

Der Bereich elektronischer Verluste in den EELS-Spektren ist in Abb. 71 dargestellt. Spektrum a zeigt das Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Ausgangssystem mit einem ausgeprägten Verlust bei 4.7 eV. Es ist klar zu erkennen, dass der cäsiuminduzierte Plasmonenpeak mit einsetzender NO-Adsorption verschwindet. Der Verlustpeak bei ~4.7 eV wird einer Cäsiumstruktur der Form $\text{Cs}_x\text{N}_y\text{O}_z$ zugeschrieben. Die Spektren b bis e zeigen die Entwicklung der Verlustpeaks mit steigender Photonenzahl bis hin zu 1×10^{19} Photonen/cm² in Spektrum e.

Der 4.7 eV-Verlustpeak wird dabei mit steigender Photonenzahl kleiner und ein neuer Peak entsteht bei einer Verlustenergie von 2.35 eV. Dieser wird der Oxidation der Oberfläche zugeordnet.

3.10.3 ToF

Die Flugzeitspektren von der Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche für die Massen $m/e = 30$ und $m/e = 28$ sind in Abb. 72 und Abb. 73 dargestellt.

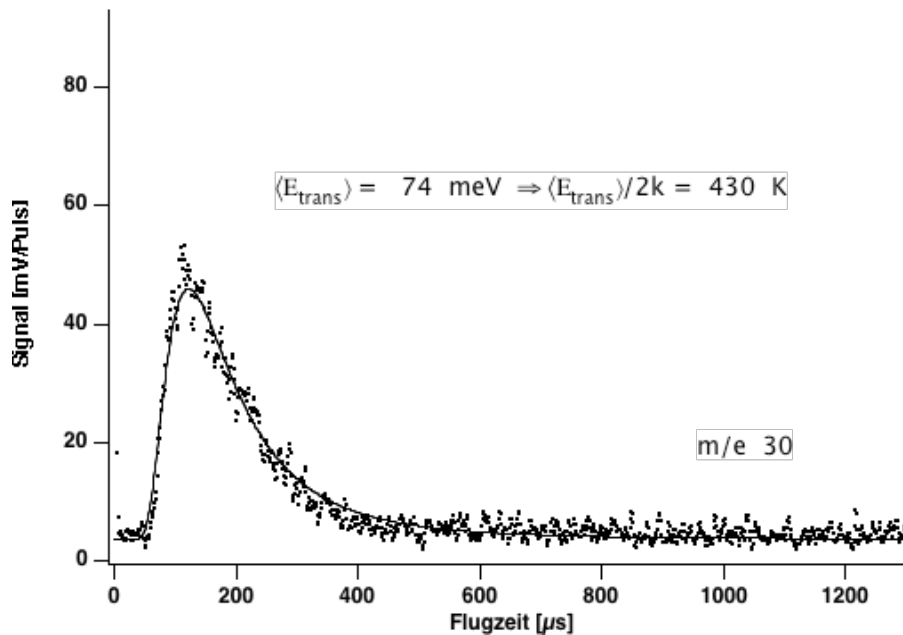


Abb. 72 ToF-Spektrum für NO ($m/e = 30$) von einer Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche mit $\theta_{\text{Cs}} = 7.1$ (will. Einheiten) bzw. 6 ML, $\text{NO}_{\text{ad}} = 1446$ (will. Einheiten) und $8 \text{ mJ/Puls} \cdot \text{cm}^2$

Das Flugzeitspektrum für $m/e = 30$ wird gefittet an eine modifizierte Maxwell-Boltzmann-Verteilung und ergibt eine mittlere Translationsenergie $\langle E_{\text{trans}} \rangle = 74 \text{ meV}$. Dieses entspricht einer Temperatur von 430 K.

3. Experimentelle Ergebnisse

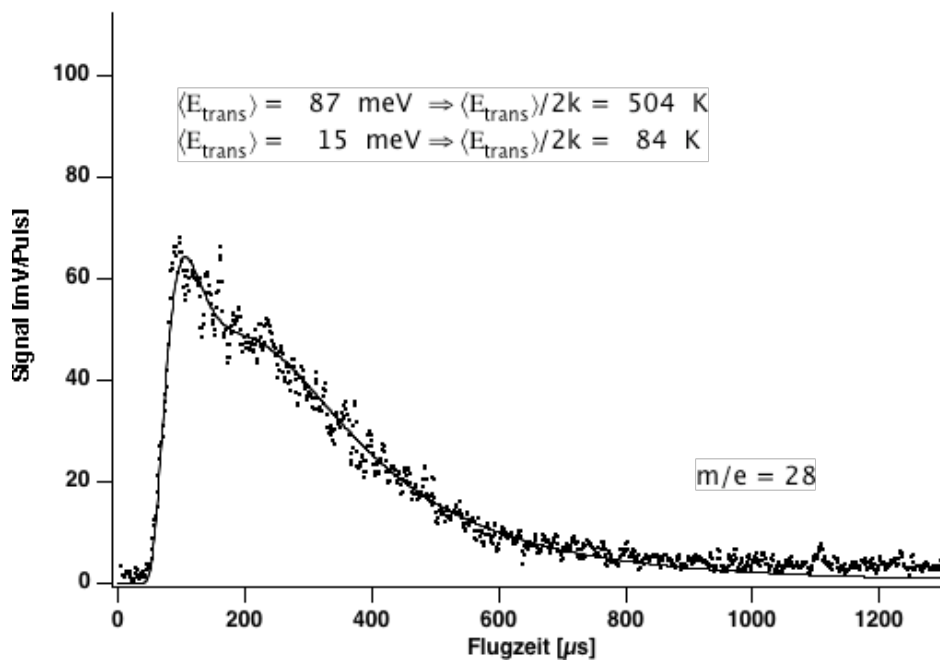


Abb. 73 ToF-Spektrum für N_2 ($m/e = 28$) von einer $Cs/Si(100)-(2 \times 1):H/NO$ -Oberfläche mit $\theta_{Cs} = 1$ (will. Einheiten) bzw. 0.8 ML, $NO_{ad} = 1553$ (will. Einheiten) und $10 \text{ mJ/Puls} \cdot \text{cm}^2$

Das Flugzeitspektrum für $m/e = 28$ zeigt eine bimodale Geschwindigkeitsverteilung mit gemittelten Translationsenergien $\langle E_{trans} \rangle = 87 \text{ meV}$ und $\langle E_{trans} \rangle = 14 \text{ meV}$, was Temperaturen von 504 K bzw. 84 K entspricht. Die Existenz der langsamen Komponente wird wie schon für die Desorption von der $Si(100)-(2 \times 1)$ -Oberfläche angenommen, der Existenz eines thermischen Desorptionskanals zugesprochen. Die Temperatur der langsamen Komponente von 84 K ist kleiner als die Oberflächentemperatur der Siliziumprobe von 95 K, was in der Form keinen Sinn macht. Verursacht wird dieses durch Mehrfachkollisionseffekte, wodurch Translationsenergie der desorbierenden Teilchen verloren geht.

Die Intensitäten bzw. das Auftreten der langsamen Komponente ist eine Funktion der Laserlichtintensität und der NO-Bedeckung. Man kann demnach, bezogen auf die Lichtintensitätsabhängigkeit, argumentieren, dass zunehmende Laserlichtintensität eine Erhöhung der Konzentration angeregter, „heißer“ Elektron-Loch-Paare in der Oberfläche verursacht. Die heißen Ladungsträger geben durch Stoßprozesse einen Teil ihrer Energie ans Gitter ab (z. B. durch Anregung von Phononen), wodurch sich die Oberfläche erwärmt und der relative Anteil thermischer Desorptionsprozesse des Adsorbates von der Oberfläche erhöht wird. Andererseits kann im Prinzip die Existenz der langsamen Spezies auch auf einen weiteren NO-Adsorptionsplatz zurückgeführt werden. So haben Kiskinova et al. [KIS1984] eine bedeckungsabhängige weitere Adsorptionsspezies von NO auf kaliumkoadsorbierten $Pt(111)$ -

3. Experimentelle Ergebnisse

Oberflächen beobachtet, so dass die langsame Komponente evtl. auch durch photochemisch induzierte Desorption von diesem zweiten Adsorptionsplatz hervorgerufen wird. In den EELS-Spektren des Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Systems war allerdings im Verlustbereich molekularen NO's nur eine NO-Streckschwingung zu beobachten, woraus die Existenz von nur einer molekular adsorbierten NO-Spezies abgeleitet wurde. Für die Spezies mit $m/e = 30$ und $m/e = 28$ wird die Existenz der schnellen Komponente entsprechend der Photodesorption von der Si(100)-(2x1)-Oberfläche einem photochemischem Desorptionsprozess zugeordnet. Flugzeitspektren für $m/e = 44$ zeigten kein Signal.

3.11 Photochemie: Veränderung für Cäsium

In Abb. 73 sind $m/e = 133$ Thermodesorptionsspektren für das Postbestrahlungssystem Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O dargestellt.

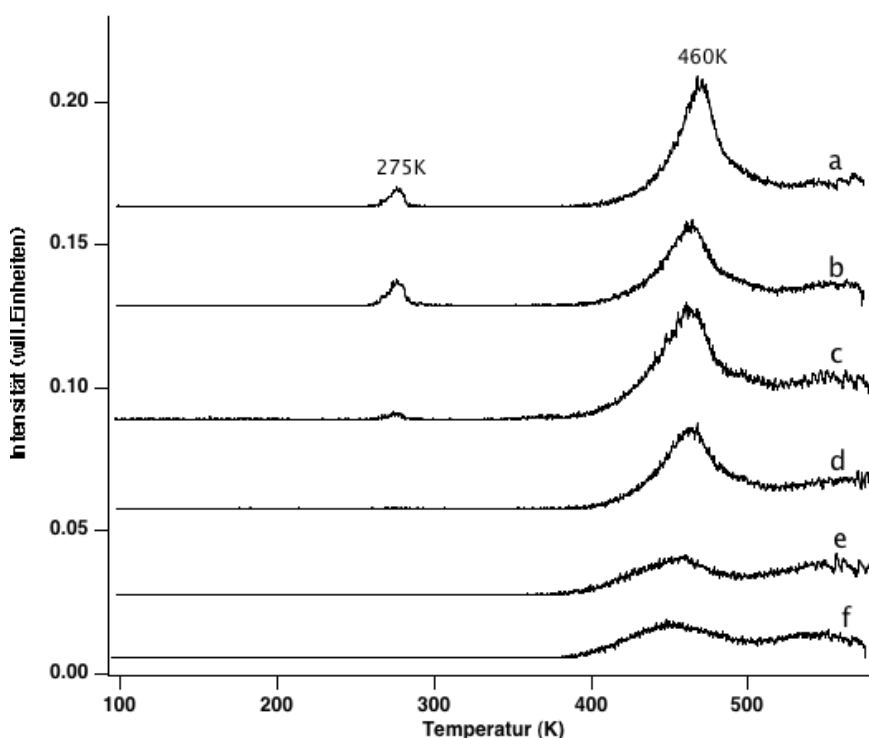


Abb. 74 Desorptionsspektren für $m/e = 133$ (Cs) von photochemisch behandelten Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-Oberflächen; a) $\theta_{Cs}=6.7$ (will. Einheiten) bzw. 5.6 ML, $\theta_{D_2O}=0.4$ ML + 1.4×10^{19} Photonen/cm²; b) $\theta_{Cs}=5.5$ (will. Einheiten) bzw. 4.6 ML, $\theta_{D_2O}=0.07$ ML + 1.4×10^{19} Photonen/cm²; c) $\theta_{Cs}=8.6$ (will. Einheiten) bzw. 7.2 ML, $\theta_{D_2O}=0.3$ ML + 5.0×10^{19} Photonen/cm²; d) $\theta_{Cs}=5.9$ (will. Einheiten) bzw. 5 ML, $\theta_{D_2O}=0.5$ ML + 5.2×10^{19} Photonen/cm²; e) $\theta_{Cs}=4.6$ (will. Einheiten) bzw. 3.8 ML, $\theta_{D_2O}=0.3$ ML + 3.4×10^{19} Photonen/cm²; f) $\theta_{Cs}=3.6$ (will. Einheiten) bzw. 3 ML, $\theta_{D_2O}=0.2$ ML + 1.4×10^{19} Photonen/cm²

3. Experimentelle Ergebnisse

Für dieses System erkennt man in Spektrum a einen Multilagencäsiumdesorptionspeak bei ~ 275 K und den ~ 460 K –Hochtemperaturdesorptionspeak, wie schon in 3.8.1 vorgestellt, für das unbestrahlte Cs/Si(100)–(2x1):H/D₂O-System. Die Cäsiumbedeckungen bewegen sich in einem Bereich von ~ 3 –5 ML und die D₂O-Bedeckungen liegen unter einer Monolage. Die Photonendosis liegt im Bereich von $\sim 10^{19}$ Photonen/cm². Die Spektren zeigen keine photochemisch induzierte Peakneubildung oder Peakverschiebung.

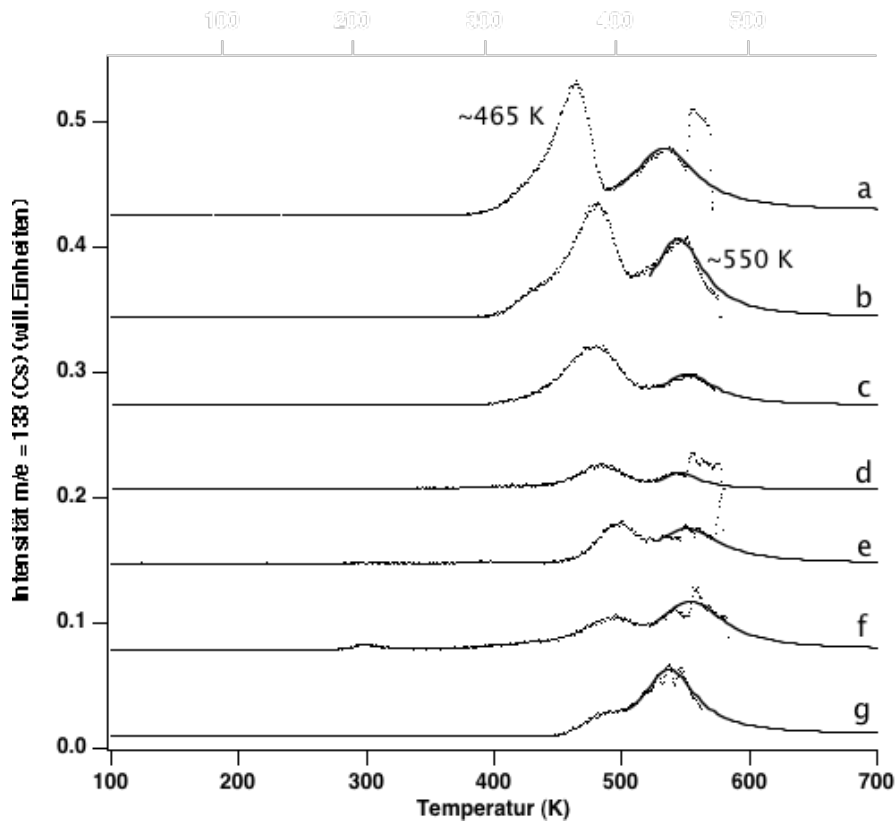


Abb. 75 Desorptionsspektren für $m/e = 133$ (Cs) von photochemisch behandelten Cs/Si(100)–(2x1):H/NO-Oberflächen; a) $\theta_{\text{Cs}} = 7.7$ (will. Einheiten) bzw. 6.4 ML, $\text{NO}_{\text{ad}} = 1742$ (will. Einheiten) + 1.2×10^{19} Photonen/cm²; b) $\theta_{\text{Cs}} = 7.1$ (will. Einheiten) bzw. 6 ML, $\text{NO}_{\text{ad}} = 1446$ (will. Einheiten) + 3.9×10^{18} Photonen/cm²; c) $\theta_{\text{Cs}} = 3.6$ (will. Einheiten) bzw. 3 ML, $\text{NO}_{\text{ad}} = 1017$ (will. Einheiten) + 4.5×10^{19} Photonen/cm²; d) $\theta_{\text{Cs}} = 1.8$ (will. Einheiten) bzw. 1.5 ML, $\text{NO}_{\text{ad}} = 1094$ (will. Einheiten) + 5.2×10^{18} Photonen/cm²; e) $\theta_{\text{Cs}} = 2.7$ (will. Einheiten) bzw. 2.3 ML, $\text{NO}_{\text{ad}} = 1129$ (will. Einheiten) + 2.6×10^{18} Photonen/cm²; f) $\theta_{\text{Cs}} = 3.6$ (will. Einheiten) bzw. 3 ML, $\text{NO}_{\text{ad}} = 1075$ (will. Einheiten) + 4.3×10^{17} Photonen/cm²; g) $\theta_{\text{Cs}} = 2.8$ (will. Einheiten) bzw. 2.3 ML, $\text{NO}_{\text{ad}} = 966$ (will. Einheiten) + 8.8×10^{17} Photonen/cm².

3. Experimentelle Ergebnisse

In Abb. 75 sind die Cäsiumspektren für das Postbestrahlungs-Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-System dargestellt. Die Kurvenform des 550 K-Desorptionspeaks ist der Deutlichkeit halber zu einer Gaußfunktion gefittet.

Man erkennt deutlich, ausgehend von g bis a, die Neubildung eines Cäsiumdesorptionspeaks für steigende Photonendosen.

Es entsteht für Photonendosen von $\sim 10^{19}$ Photonen/cm² für das Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-System ein neuer Desorptionspeak bei ~ 465 K, dessen Desorptionstemperatur sich auch für höhere Photonendosen nicht weiter verschiebt.

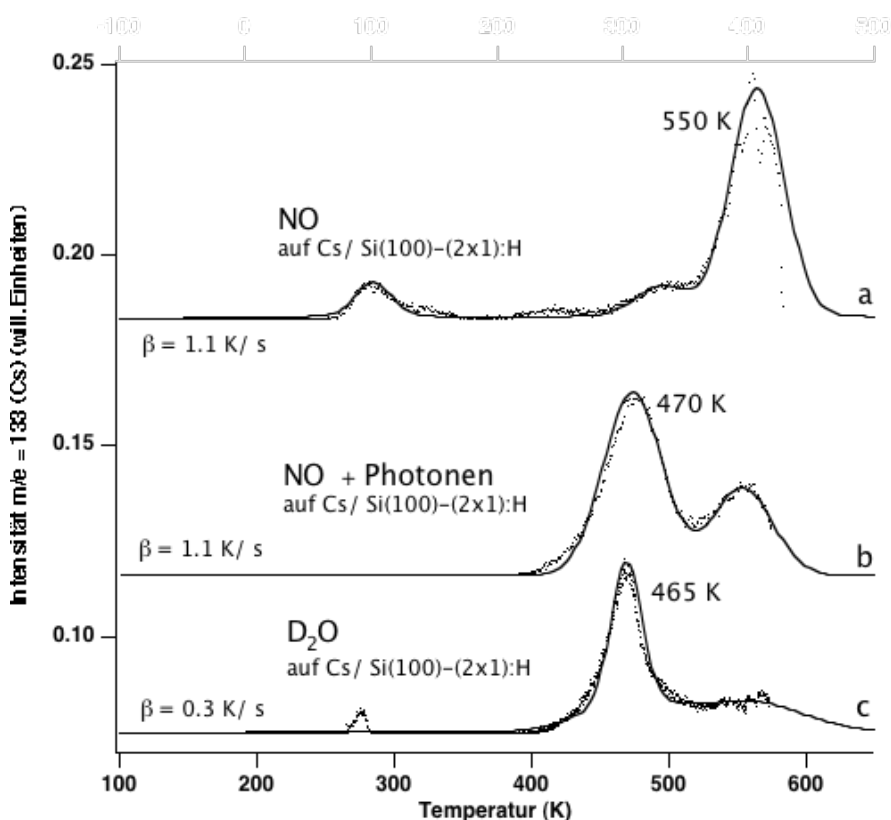


Abb. 76 Vergleich der Cäsium-($m/e = 133$)-Desorptionsspektren für die Systeme: a) Cs/Si(100)-(2x1):H/NO; b) Cs/Si(100)-(2x1):H/NO + Photonen; c) Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O; Der Cäsiumdesorptionspeak, welcher im Falle der Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche eine Desorptionstemperatur von 550 K hat zeigt für eine photochemisch behandelte Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche eine Desorptionstemperatur von ≈ 465 K. Dieses entspricht der Cs-Desorptionstemperatur von einer Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-Oberfläche.

Ein Vergleich der Cäsiumdesorptionsspektren für die Systeme Cs/Si(100)-(2x1):H/NO, Cs/Si(100)-(2x1):H/NO+Photonen und Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O ist in

3. Experimentelle Ergebnisse

Abb. 76 dargestellt. Man erkennt in Spektrum b, dass der neugebildete Cäsiumdesorptionspeak des Postbestrahlungssystems Cs/Si(100)–(2x1):H/NO der Cäsiumdesorption im Falle des Cs/Si(100)–(2x1):H/D₂O entspricht.

Auf Grundlage dieser Cäsiumspektren kann folgende Vermutung geäußert werden:



Der Stickstoff und Sauerstoff enthaltende Cäsiumkomplex mit einer Cäsiumdesorptionstemperatur von ~550 K geht somit unter Photonenbeschuss in einen nur noch Sauerstoff enthaltenden Cäsiumkomplex mit einer Cäsiumdesorptionstemperatur von ~460 K über.

Wie Abb. 76 zeigt, wird durch photochemische Behandlung des Cs_xN_yO_z-Komplexes der Stickstoffanteil entfernt. Es entsteht ein neuer Cäsiumkomplex, welcher dem für das System Cs/Si(100)–(2x1):H/D₂O gleicht, was aus den Cäsiumdesorptionstemperaturen geschlossen wurde. Die Desorptionstemperaturen der N₂- und N₂O-Spezies des Hochtemperaturpeaks für das Cs/Si(100)–(2x1):H/NO-System verschieben sich für die photochemisch behandelte Oberfläche nicht. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Nichtexistenz von Stickstoff im ~460 K-Cäsiumdesorptionspeak. Die Stöchiometrien für das Wassersystem ergaben sich zu [Cs(L)]/[D₂O(L)] ≈ 10/1.

Für das Cs/Si(100)–(2x1):H/NO-System ergab sich ein Cäsiumverbrauch von [Cs(ML)]/[N₂O(ML)] ≈ 8/1 (vgl. Abb. 59).

Das photochemisch behandelte Cs/Si(100)–(2x1):H/NO-System zeigt, wie oben dargestellt, die Neubildung eines Cäsiumdesorptionspeaks bei ~460 K. Weiterhin wird das Desorptionssignal von m/e = 30 bei 550 K und damit die N₂O-Entwicklung mit zunehmender Laserpulszahl kleiner. Der Verlust in der Signalintensität von m/e = 30 für eine photochemisch behandelte Oberfläche ergibt sich für eine mit NO gesättigte Oberfläche aus dem Vergleich der Sättigungskonzentration des Signals von m/e = 30 für eine gegebene Cäsiumbedeckung im Vergleich zur Signalintensität von m/e = 30 im Postbestrahlungs-TPD.

Das Sättigungsniveau des Signals für m/e = 30 leitet sich aus Abb. 58 her. Das heißt, die für eine bestimmte Cäsiumkonzentration maximale Signalintensität von m/e = 30, entspricht der Cäsiumsignalintensität des Hochtemperaturdesorptionspeaks mal einem Faktor 1/0.4 (für ein gesättigtes Cäsiumsystem) bzw. 1/0.48 (für eine ungesättigte Oberfläche). Die Signalintensität des neugebildeten Cäsiumpeaks erhält man aus einem Fit des Gesamtcäsiumsignals zu einer zweifachen Gaußfunktion. Die Integration dieser Fitfunktion wird in Beziehung gesetzt zu der Flächenbestimmung

3. Experimentelle Ergebnisse

der Cäsiumsignalintensität, wie sie durch numerische Integration der Originaldaten erhalten wird. Durch das relative Intensitätenverhältnis der Einzelgaußfits wird eine Berechnung der Signalintensität von $m/e = 133$ des 460 K-Peaks in willkürlichen Einheiten möglich.

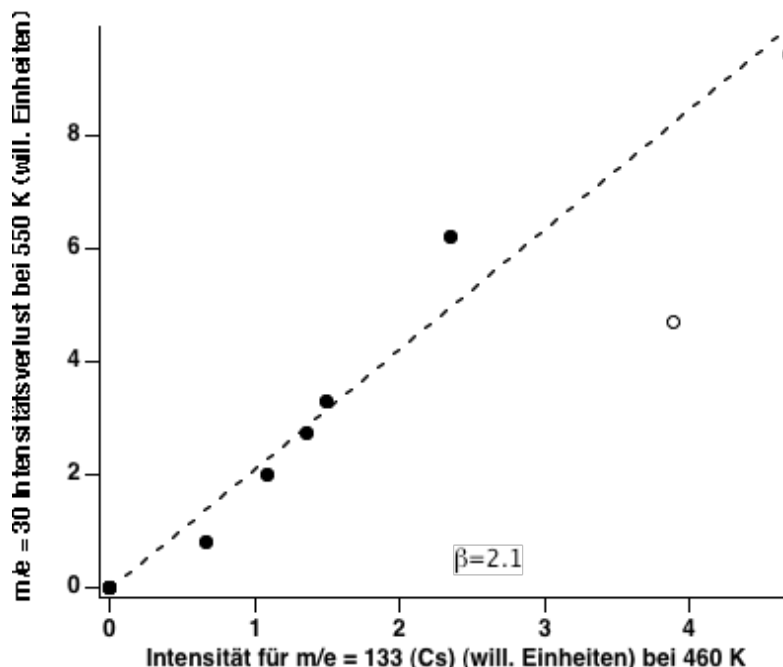


Abb. 77 Zur Ermittlung der Cäsium-Sauerstoff-Stöchiometrie des neu entstehenden Cäsiumkomplexes mit einer Desorptionstemperatur von 460 K für die Desorption von einer photochemisch behandelten Cs/Si(100-(2x1):H/NO-Oberfläche wird der Verlust an Signalintensität für $m/e = 30$ mit einer Desorptionstemperatur von 550 K aufgetragen als Funktion der Signalintensität von $m/e = 133$ (Cs) bei 460 K. Die Verringerung der $m/e = 30$ Signalintensität kann zu einer Verringerung der N_2O -Desorption bei 550 K korreliert werden. Davon ausgehend, dass photochemisch nur N_2 photo-desorbiert, verbleibt der entsprechende Sauerstoffgehalt auf der Oberfläche. Eine Abschätzung der Cäsium-Sauerstoff-Stöchiometrie des neu entstehenden Komplexes ergibt somit: $[O]/[Cs] \approx 1 \text{ ML}/8 \text{ ML}$ (vgl.: Text)

Eine Auftragung der Signalintensität des neugebildeten 460 K-Cäsiumpeaks gegen den Verlust an Signalintensität von $m/e = 30$ (maximale Intensität ($m/e = 30$) - Intensität ($m/e = 30$) im Postbestrahlungs-TPD) des 550 K-Peaks ist in Abb. 77 dargestellt. Die Desorptionssignalintensität von $m/e = 30$ für eine Hintergrundsdruckdosierung von 1 L NO-Adsorption im Falle einer ungesättigten Cäsiumbedeckung ergibt sich zu ~ 5 willkürlichen Einheiten, wie aus Abb. 55 hervor-

3. Experimentelle Ergebnisse

geht. Dieses entspricht unter Berücksichtigung des N_2O -Cracking im Ionisationsraum des Massenspektrometers einer N_2O -Signalintensität von ~ 15 willkürlichen Einheiten.

Um Aussagen über Stöchiometrie des entstehenden Cäsiumoxidkomplexes machen zu können, benötigt man zunächst genaue Kenntnis über die NO -Sättigungsbedeckung für die $\text{Cs/Si(100)-(2\times 1):H}$ -Oberfläche.

Die NO -Sättigungsbedeckung für eine mit Alkalimetall bedeckte Siliziumoberfläche wird von Namiki et al. [NAM1992] mit $\theta_{\text{NO}}=0.5$ angegeben. Das bedeutet, dass für eine Monolage Alkalibedeckung eine halbe Monolage NO auf der Oberfläche gebunden werden kann. Die Adsorption von einem Langmuir NO führt damit zur Existenz einer halben Monolage Sauerstoff auf der Oberfläche. Gleeson et al. [GLE2003] gehen im Gegensatz dazu von einer Sättigungsbedeckung von $\theta_{\text{NO}}=1$ aus.

Von der Unsicherheit, die in der Unkenntnis des genauen NO -Haftkoeffizienten liegt abgesehen, stehen weiterhin den NO -Dissoziationsprodukten eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten offen, so dass über die adsorbierte NO -Menge eine Abschätzung der Stöchiometrie des im Photoprozess entstehenden Cäsiumoxidkomplexes erschwert ist.

Damit ist auf Grundlage der Abb. 77 zunächst nur erkennbar, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verlust des Signals für $m/e = 30$ und der Intensitätszunahme des neugebildeten Cäsiumpeaks bei ~ 460 K besteht. Unter der Annahme, dass durch den Photodesorptionsprozess nur N_2 von der Oberfläche entfernt wird und Sauerstoff auf der Oberfläche verbleibt, kann geschlossen werden, dass sich photochemisch ein Cäsiumoxidkomplex mit wohldefinierter Stöchiometrie ausbildet.

Eine weitere Möglichkeit, den Sauerstoffgehalt der Oberfläche in Form gebildeter Oxide abzuschätzen, benutzt die Kalibrierung der desorbierenden N_2O -Menge im Hochtemperaturdesorptionspeak.

Diese kann über einen Vergleich der N_2O -Signalintensität des Desorptionssignals im Falle der N_2O -Hintergrundsdruckdosierung zu der N_2O -Signalintensität für die Desorption von der $\text{Cs/Si(100)-(2\times 1):H/N}_2\text{O}$ -Oberfläche stattfinden (vgl. Abb. 47). Eine vergleichende Hintergrundsdruckdosierung für N_2O liegt nicht vor.

Allerdings kann aus der Desorptionssignalintensität von $m/e = 44$ bei einer Desorptionstemperatur von 110 K aus den Spektren, die für die NO -Hintergrundsdruckadsorption (vgl. 3.7.4) erhalten wurden, über einen Vergleich der Signalintensität von $m/e = 44$, die bei der Adsorption beobachtet wird, eine Abschätzung der N_2O -Bedeckung in Monlageneinheiten vorgenommen werden.

3. Experimentelle Ergebnisse

Bei einem Teilchenangebot von einem Langmuir, setzt sich die Totalteilchenmenge aus den Partialdrücken der Einzelkomponenten in der Gasphase zusammen.

Damit resultiert eine N_2O -Bedeckung entsprechend dem N_2O -Partialdruck in der Gasphase. N_2O war als Verunreinigung im NO-Gasgemisch mit ~7 % vorhanden. Die Dosierung von 0.07 L N_2O führte zur Ausbildung eines Desorptionssignals von $m/e = 44$ bei 110 K mit einer integrierten Signalintensität von 4 (will. Einheiten). Damit entspricht die Desorption einer Monolage N_2O einer integrierten Signalintensität von ~60 (will. Einheiten). Dieses gilt natürlich nur für einen N_2O Haftkoeffizienten von 1.

Die Adsorption von einem Langmuir NO produzierte ein Desorptionssignal von $m/e = 30$ im 550 K-Peak mit einer integrierten Signalintensität von 5 (will. Einheiten). Das entspricht unter Berücksichtigung des N_2O -Cracking im Ionisationsraum des Massenspektrometers einer Signalintensität desorbierenden N_2O 's von ~15 (will. Einheiten). Für eine adsorbierte NO-Menge von einem Langmuir wird durch thermische Zersetzung des $\text{Cs}_x\text{N}_y\text{O}_z$ -Komplexes eine desorbierende N_2O -Menge von 1/4 Monolage gebildet.

Es folgt aus dem in Abb. 77 erhaltenen Verhältnis von $[m/e = 30]/[m/e = 133] = 2.1$ mit der Umrechnung des Signals von $m/e = 30$ in Monolageneinheiten des N_2O ($1\text{L}_{\text{N}_2\text{O}} \approx 60$ will. Einheiten) und des Signals von $m/e = 133$ in Monolageneinheiten ($1\text{ML}_{\text{Cs}} \approx 1.2$ will. Einheiten) ein Verhältnis von $[\text{O}]/[\text{Cs}] \approx 1 \text{ ML}/8 \text{ ML}$.

Wie im Falle des Wassersystems erhält man somit einen um fast eine Größenordnung höheren Cäsiumgehalt des Cäsiumoxidkomplexes im Vergleich zum Sauerstoffgehalt. Gleeson et al. [GLE2003] geben für das System Na/Graphit(0001)/NO eine weniger alkalilastige Zusammensetzung der sich ausbildenden Alkalistruktur an, d. h. sie beobachten ebenfalls die Ausbildung von Alkalisuboxiden.

3.12 Photochemie: Vergleich der NO-Systeme

Die im Rahmen dieser Arbeit festgestellte bimodale Geschwindigkeitsverteilung der NO-Spezies für das Si(100)-(2x1)/NO-System (vgl. 3.4.4) und das Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-System (vgl. 3.10.3) nach Photodesorption, induziert durch 6.4 eV Photonen, wurde auch für das System NO auf Ag(111) von Natze et al. [NAT1988] beobachtet. Die Existenz zweier verschiedener Geschwindigkeitsverteilungen für die photodesorbierenden Spezies wurde zwei unterschiedlich operierenden Desorptionsmechanismen zugesprochen.

Der langsamen Komponente für die Photodesorption von der Si(100)-(2x1)/NO-Oberfläche wurde dabei ein zugrundeliegender thermischer Desorptionsprozess zugeordnet und der schnellen Komponente ein photochemisch induzierter

3. Experimentelle Ergebnisse

Photodesorptionsprozess. Diese Zuordnung basiert auf einem Vergleich der thermischen Energieverteilung der photodesorbierenden Partikel mit der Oberflächentemperatur. Dabei zeigen thermisch desorbierende Teilchen eine Translationstemperatur, welche der Oberflächentemperatur vergleichbar ist, wohingegen photochemisch desorbierende Teilchen eine wesentlich höhere Translationstemperatur aufweisen.

Dass es sich bei der Photodesorption von der Si(100)-(2x1)/NO-Oberfläche generell um einen substratkatalysierten Prozess handelt, wird durch die Tatsache gestützt, dass nur ein Bruchteil der Anregungsenergie von 6.4 eV in Translationsenergie der desorbierenden NO-Teilchen umgewandelt wird. Neben der NO-Translation werden im Falle der Photodesorption von einer Si(111)-Oberfläche [RIC1990/92] auch Anregungen in Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden beobachtet und ebenfalls eine Übertragung eines Großteils der Photonenenergie auf das Substrat.

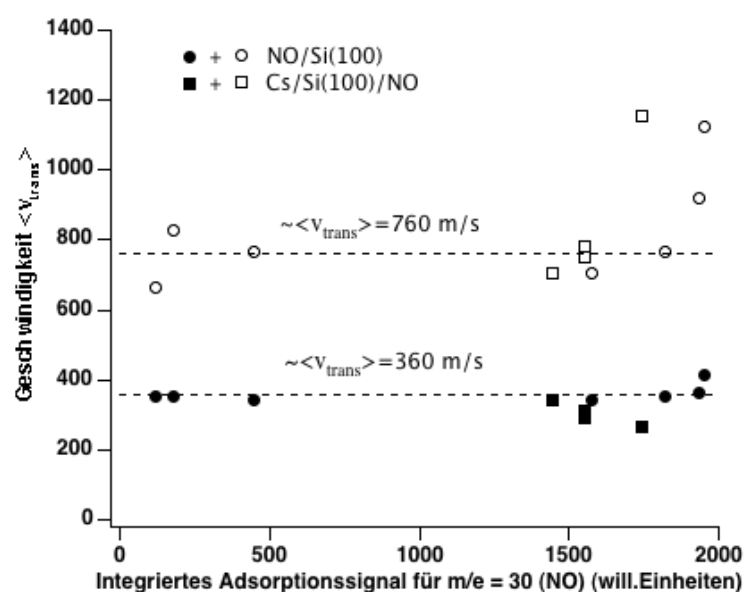


Abb. 78 Gemittelte Geschwindigkeiten der im Photoprozess desorbierenden Teilchen mit $m/e = 30$ (NO) als Funktion der NO-Bedeckung für die Desorption von der Si(100)-(2x1)/NO- und Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche: Die durch Kreise repräsentierten Daten entsprechen photochemisch desorbierenden Partikeln, die Quadrate repräsentieren den thermischen Desorptionskanal.

Im Falle des cäsiumbedeckten Systems wird durch die induzierte Modifikation der elektronischen Struktur des Substrates eine Neubildung wirkender Photodesorptionskanäle erwartet, was sich unter anderem in einer Veränderung der ToF-Spektren

3. Experimentelle Ergebnisse

photodesorbierender Teilchen niederschlagen sollte. So fanden Wilde et al. [WIL1997] für die NO-Photodesorption von einer kaliumbedeckten Cr_2O_3 -Oberfläche eine große Veränderung der Geschwindigkeitsverteilungen photodesorbierender Teilchen im Vergleich zum kaliumfreien System. Die Ursprünge der operierenden Photodesorptionsprozesse konnten anhand von EELS-Daten im Bereich elektronischer Anregungen einer Veränderung der elektronischen Struktur der Oberfläche zugesprochen werden.

Ein Vergleich der Translationsenergien für das System $\text{Si}(100)-(2\times 1)/\text{NO}$ mit denen für das Alkalikoadsorptionssystem $\text{Cs}/\text{Si}(100)-(2\times 1):\text{H}/\text{NO}$ zeigte allerdings, dass Alkalikoadsorption die Translationsenergien der desorbierenden Teilchen im Rahmen der Messgenauigkeit nicht beeinflusst. Dargestellt ist dieses anhand der Geschwindigkeiten der langsamen und schnellen photodesorbierenden Teilchen als Funktion der adsorbierten NO-Menge in Abb. 78. Die gemittelte Geschwindigkeit der schnellen Teilchen ergibt sich zu $\langle v_{\text{trans}} \rangle \sim 760 \text{ m/s}$ und die der langsamen zu $\langle v_{\text{trans}} \rangle \sim 360 \text{ m/s}$. Es zeigt sich weiterhin, dass die Translationsenergie im dargestellten Bereich keine Funktion der adsorbierten NO-Menge ist. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass bei Adsorptionstemperaturen von 95 K die reine Siliziumoberfläche im Bereich der angegebenen Dosierungen im NO-Saturierungsbereich liegt.

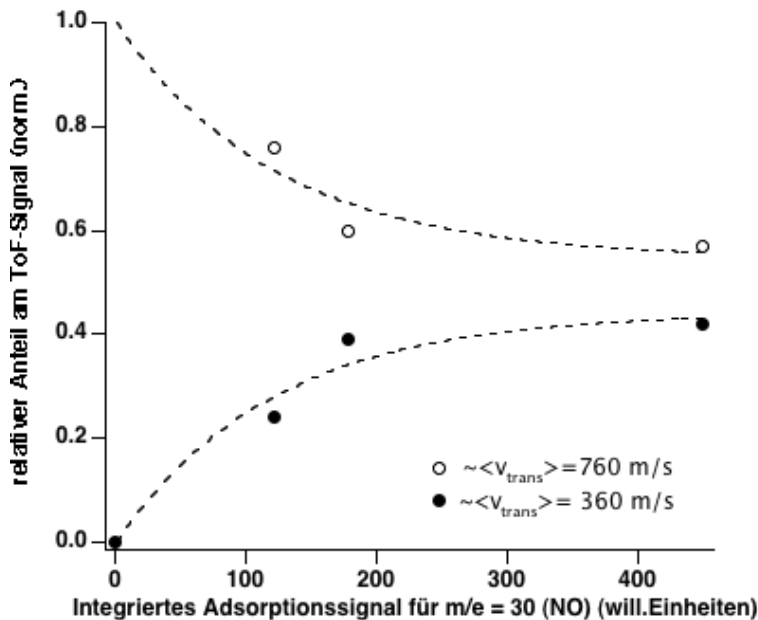


Abb. 79 Relative Intensitätsverhältnisse der schnellen und langsamen Komponente im ToF-Signal als Funktion der NO-Bedeckung

Für das $\text{Si}(100)-(2\times 1)/\text{NO}$ -System sind die relativen Intensitäten der langsamen und schnellen Komponente der Photodesorption als Funktion der Bedeckung für den Bereich nicht erreichter Sättigung dargestellt. Man erkennt in Abb. 79, dass die

3. Experimentelle Ergebnisse

relative Intensität der schnellen Komponente für steigende NO-Bedeckungen kleiner wird bzw. mit steigender Bedeckung der relative Anteil der langsamen Komponente steigt. Die relativen Intensitätsverhältnisse der langsamen und schnellen Komponente sind als Funktion der Laserlichtintensität in Abb. 80 dargestellt. Für die Bestimmung der operierenden Desorptionsmechanismen liefert die Bestimmung der Photoausbeute der Desorption als Funktion der Lichtintensität einen wichtigen Hinweis [ZIM1995]. Für einen photochemischen Prozess spricht ein linearer Zusammenhang, während die Reaktionsrate für einen thermischen Prozess über die Arrhenius-Gleichung eine exponentielle Abhängigkeit von $1/T$ aufweist. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen ToF-Spektren zeigen, wie oben erwähnt, eine nicht ausreichende Reproduzierbarkeit, um präzise Aussagen über die Entwicklung der Photonausbeute als Funktion der Lichtintensität treffen zu können. Allerdings steigt, wie erwartet, der relative Anteil der langsamen Komponente als Funktion der Laserlichtintensität an, was die These unterstützt, dass diese Teilchen die Oberfläche durch eine thermisch induzierte Reaktion verlassen.

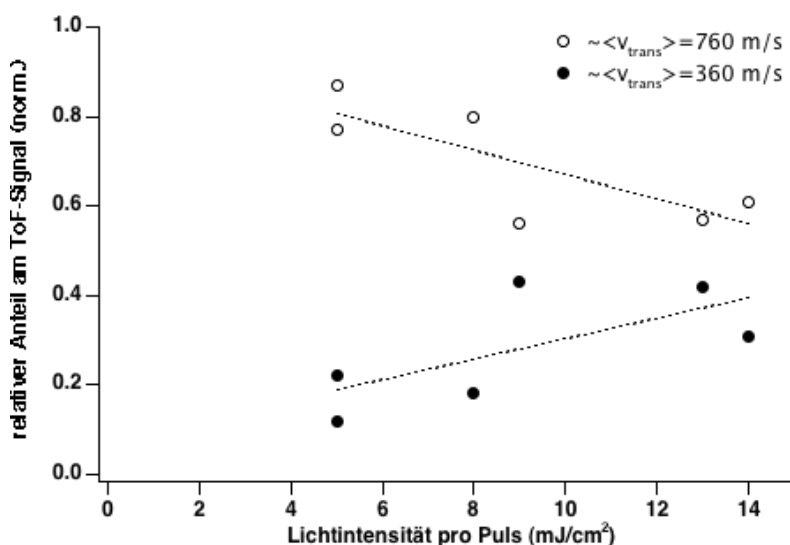


Abb. 80 Relative Intensitätsverhältnisse der schnellen und langsamen Komponente im ToF-Signal als Funktion der Laserlichtintensität

Während der Aufnahme eines ToF-Spektrums verändert sich die Bedeckung und chemische Zusammensetzung der Oberfläche durch Desorptions- und Dissoziationsprozesse. Für das Si(100)-(2x1)/NO-System wird eine Abnahme der Photoausbeute nach nur wenigen Laserschüssen beobachtet. Entsprechendes berichten Natzle et al. für das Ag(111)/NO-System. Auch hier ist ein Ansatz, die Modifizierung der elektronischen Struktur der Oberfläche, verursacht durch NO-Dissoziationsprodukte, verantwortlich zu machen [KAT2000] [NAT1988].

3. Experimentelle Ergebnisse

Ein Bezug des Photodesorptionsprozesses zur elektronischen Struktur des Substrates ist, wie oben angedeutet, über einen Vergleich der ToF-Daten zu EELS-Daten im Bereich elektronischer Anregung herzustellen. Auf Grundlage der ToF-Spektren für die Systeme Si(100)-(2x1)/NO und Cs/Si(100)-(2x1):H/NO ist eine Unterschiedlichkeit der operierenden Photodesorptionsmechanismen nicht zu erkennen.

4 Diskussion

4.1.1 D₂O

Im experimentellen Teil konnten weder für die Si(100)–(2×1):H/D₂O–Oberfläche noch für die Cs/Si(100)–(2×1):H/D₂O–Oberfläche photochemisch induzierte Reaktionen festgestellt werden. Der erste elektronische Übergang von Wasser in der Gasphase hat nach Klyachko et al. [KLY1997] einen Wert von 7.2 eV. Die Energie der in dieser Arbeit verwendeten Photonen lag damit mit 6.4 eV unterhalb dieser Anregungsenergie des Wassers in der Gasphase.

Die Adsorption von Molekülen auf Oberflächen kann durch Modifikation der energetischen Niveaus im Adsorbat Reaktionen energetisch ermöglichen, die in der Gasphase nicht stattfinden. So fanden Zhu et al. [ZHU1991] für Wasser, adsorbiert auf einer Pd(111) Oberfläche, substratinduzierte Photodissoziation des Wassers mit Photonenenergien von 6.4 eV.

Elektronische Anregung der Wassermoleküle kann zur Dissoziation des Wassermoleküls führen. Findet ein solcher Prozess auf einer wasserstoffpassivierten Siliziumoberfläche statt, dann können die Wasserdissoziationsprodukte mit den Si–H–Gruppen der Oberfläche reagieren.

Klyachko et al. geben für die Dissoziation des Wassers auf einer Siliziumoberfläche für die Anregung mit niederenergetischen Elektronen die Möglichkeit eines DEA Prozesses (dissociative electron attachment) an.

Bei einer verwendenden Anregungsenergie des Elektronenstrahls von $E_p = 5.2$ eV, wurde einsetzende Wasserdissoziation beobachtet. Der Mechanismus dieser Anregung wird von Klyachko et al. auf einen substratkatalysierten Ladungstransfermechanismus zurückgeführt.

Die verantwortlichen Prozesse, die über die Wasserdissoziation zur Oberflächenoxidation führen, bilden reaktive Radikale als Zwischenprodukte aus. Die Oberflächenoxidation kann dann folgendermassen beschrieben werden:



Dieser Prozess bedarf einer Aktivierung und wird erleichtert durch Anwesenheit von Alkalimetallen und Raumtemperaturbedingungen. Im Anregungsenergiebereich 5–7.2 eV, also unterhalb der ersten Gasphasenanregung, kann Dissoziation, wie

4. Diskussion

beschrieben, durch die Anlagerung eines Elektrons induziert werden. Die Dissoziation, verläuft dann über die Ausbildung eines negativen Ions als Übergangszustand, welcher unter Ausbildung eines anionischen und eines neutralen Radikals zerfällt.

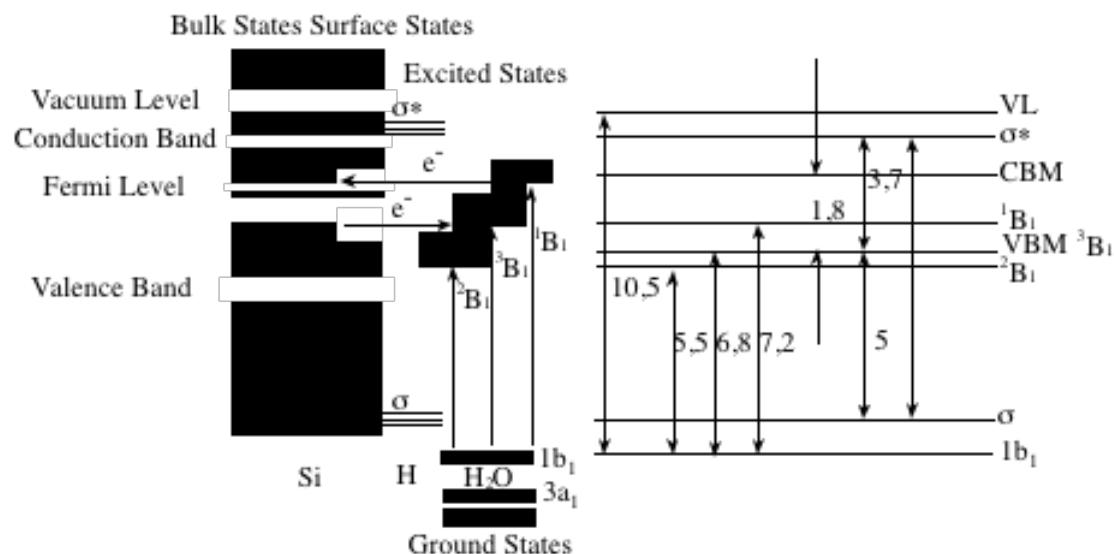


Bild 13 Darstellung des Energiediagramms eines Silizium/ Wasser-Systems. Die Energieniveaus sind bezogen auf das Vakuumniveau. Die angegebenen Werte korrespondieren zu Energieunterschieden zwischen den angegebenen Niveaus [KLY1997]

Mögliche Übergänge eines Elektrons finden aus dem $1b_1$ - oder $1a_1$ -MO's des Wassers in ein Rydberg-Orbital zusammen mit einer gleichzeitigen Anlagerung eines weiteren Elektrons statt [KLY1997]. Eine repulsive Wechselwirkung im angeregten, anionischen Übergangszustand des Wassers leitet die Dissoziation ein. Involviert sind dabei die energetisch niedrigsten angeregten Zustände des Wassers, 3B_1 und 1B_1 . Das Ionisierungspotential von Eis liegt bei ~ 10.5 eV. Damit sind nur elektronische Übergänge in die erwähnten 3B_1 - und 1B_1 -Zustände und die energetisch höher liegenden 3A_1 - und 1A_1 -Zustände möglich. Die Anregung der beiden letzteren ist weniger wahrscheinlich, da $3a_1$ -Elektronen in die Eiskristallbindungen involviert sind. Für Eiskristalle wird eine ab 6.5 eV einsetzende Produktion von Wasserzerfallsprodukten wie H_2 , $O(^3P_2)$, $O(^1D_2)$ und eine dissoziative Anregung der OH-Radikale berichtet [KLY1995].

Für Eis/Substrat-Grenzschichten ist die Möglichkeit eines "Quenching"-Prozesses gegeben, welcher die Lebensdauer des angeregten Zustandes verringern kann und somit den Dissoziationsprozess weniger wahrscheinlich macht. Wichtig in dem Zusammenhang sind dabei die Abstände zwischen Adsorbat und Substrat und die daraus resultierende Überlappung der Adsorbat- mit den Substrat-Wellenfunktionen.

4. Diskussion

Findet Ladungstransfer in energetischen Bereichen der Bandlücke statt, wie zum Beispiel unter Einbeziehung von Oberflächenzuständen oder metallinduzierten Zwischenbandzuständen, spielen die „decay“-Längen der Wellenfunktionen im Bereich der Bandlücke eine Rolle. Als einen Faktor, der die Effektivität eines Quenchingprozesses bestimmt, geben Picaud et al. [PIC1991] den Abstand des Wassermoleküls zur Siliziumebene der wasserstoffpassivierten Si(111)-(1x1):H-Oberfläche mit 3.6 Å an. Dabei ergeben sich die Radien der angeregten Wasserzustände 3B_1 und 1B_1 zu $\langle r^2 \rangle^{1/2} = 2.21$ Å und $\langle r^2 \rangle^{1/2} = 2.44$ Å. Der Maximalabstand für einen effektiven Ladungstransfer wird von Ledyankin et al. [KLY1997] über Messungen zum Ladungstransfer von Si^{2+} zur Si-Oberfläche angegeben. Daraus folgt, dass die Wellenfunktion der Oberflächenzustände über eine Länge von 1.8 Å abfällt (mit $r_{Si^{2+}} = 0.8$ Å). Die Wechselwirkung findet somit bis zu einem Abstand von $R = d + 2\langle r^2 \rangle^{1/2} \sim 6.4$ Å statt. Eine Überlappung der Wellenfunktionen im Falle des Si-H/H₂O gilt somit als wahrscheinlich.

Ein weiterer Faktor, der die Effizienz des Quenching-Prozesses mitbestimmt, ist der Energieunterschied zwischen den koppelnden Zuständen.

Das Energieniveauschema für das System Si(100)-(2x1):H/H₂O ist in Bild 13 dargestellt.

Wie bereits erwähnt, ist die Ionisierungsenergie der Siliziumoberfläche ~ 4.7 eV. Nach dem Elektronegativitätskonzept (vgl. 2.5) verringert die Adsorption von Wasser auf eine Siliziumoberfläche die Austrittsarbeit derselben [KLY1997]. Damit verringert sich auch die Ionisierungsenergie von 4.7 eV für die unbedeckte Siliziumoberfläche auf 3.7 eV für die wasserbedeckte. Das Fermi-niveau des Siliziums liegt oberhalb der Mitte der Bandlücke und unterhalb der Leitungsbandkante.

Die Siliziumwasserstoffterminierung induziert ein σ -Band, welches 5 eV unter dem Valenzbandmaximum zu finden ist und ein antibindendes σ^* -Band, welches ~ 8 eV über dem σ -Band liegt. Die Austrittsarbeit von Eis, d.h. die Ionisierung des $1b_1$ -Zustandes liegt, wie oben schon beschrieben, bei 10.5 eV. Der 1B_1 -Zustand liegt bei 7.2 eV und ist 0.4 eV kleiner als der Gasphasenwert. Das 3B_1 -Maximum liegt auf einer Höhe mit dem Silizium-Valenzband. Das Minimum des 1B_1 -Zustandes liegt in der Siliziumbandlücke und das Maximum liegt oberhalb des Siliziumleitungsbandminimums. Da der 3B_1 -Zustand unterhalb des Fermi-niveaus liegt, kann dieser ein zweites Elektron aufnehmen und in den 2B_1 -Zustand übergehen. Die 3B_1 - und 1B_1 -Zustände oberhalb des Fermi-niveaus werden gequenchet, wobei letzterer aufgrund der höheren energetischen Lage effizienter gequenchet wird. Das durch den Übergang entstehende Loch im $1b_1$ -MO des adsorbierten Wassers wird seinerseits neutralisiert

4. Diskussion

durch Ladungstransfer vom Substrat. Ein schneller Ladungstransfer von ionisierten Wassermolekülen zum Substrat kann die Dissoziation des Wassers verhindern.

Die 2B_1 - und 2A_1 -Zustände entstehen ebenfalls aus einer Anregung aus den $1b_1$ - und $3a_1$ -Grundzuständen des Wassers in ein $3s:4a$ -Rydbergorbital und die Übertragung eines weiteren Elektrons vom Substrat aufs Adsorbat mit nachfolgender Dissoziation des angeregten Übergangskomplexes unter Ausbildung von H^- -Ionen und OH-Radikalen.

Die Dissoziation für den Energiebereich von 5–7.2 eV kann somit unter Ausbildung des angeregten 2B_1 - und 2A_1 -Zustandes nach dem Reaktionsschema erfolgen:



Ein weiterer wichtiger Aspekt, bezogen auf Eisfilme, ist die Ausbildung von Eiskäfigen, d. h. gebildete Radikale oder Ionen sind eingeschlossen in einer sie umgebenden Wasserhülle und somit einer erhöhten Rekombinationswahrscheinlichkeit ausgesetzt. Durch die Massenverhältnisse der entstehenden Dissoziationsprodukte H und OH ist eine Bewegung des H durch die Schichten wahrscheinlicher. Eine durch das Substrat induzierte Dissoziation des Wassermoleküls findet durch diese Käfigbildung nur an der Grenzschicht Eis/Substrat statt. Von den gebildeten Dissoziationsprodukten kann nur das H-Radikal weitere Reaktionen in den Eismultilagen induzieren.

Hinweise auf eine photoneninduzierte Dissoziation, Desorption oder Phasentransformation von Wasser auf einer wasserstoffpassivierten Siliziumoberfläche für Photonenenergien von 6.4 eV konnten nicht gefunden werden. Mögliche Erklärungen:

- Die produzierten heißen Ladungsträger haben nicht die ausreichende Energie von 5.5 eV um eine Reaktion zu induzieren, wenn sie das Adsorbat erreichen.
- Ein durch das Substrat verursachtes Quenching verhindert Dissoziation.
- Es wird Wasserdissoziation induziert, aber durch die Umhüllung der gebildeten Dissoziationsprodukte kommt es zur Rekombinationsreaktion.

Durch die Koadsorption von Cäsium scheinen sich keine Reaktionskanäle für photoneninduzierte Reaktionen zu bilden, die für die photogenerierten Ladungsträger zugänglich wären. Allerdings erkennt man für sehr kleine Wasserbedeckungen (≤ 1 ML) und ab einer Cäsiumbedeckung von mehr als einer Monolage eine photoneinduzierte Veränderung in den Verlustpeakintensitäten im EELS (vgl. Abb. 63). Die

4. Diskussion

EELS-Spektren im Bereich elektronischer Anregung zeigen sowohl für das System Si(100)-(2x1):H/D₂O als auch für das System Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O keine Übergänge im Bereich bis ~8 eV. Da Verlustintensitäten im Bereich elektronischer Anregung im EELS elektronische Übergänge wie zum Beispiel Interbandübergänge oder Anregungen zwischen Oberflächenbändern repräsentieren, also Übergänge zwischen Zuständen, die am photochemischen Prozess beteiligt sein können, kann eine Nichtexistenz von Übergängen im EELS Hinweise auf die Nichtexistenz von photochemisch relevanten Zuständen liefern.

Die Veränderungen, wie sie im EELS im Bereich der Schwingungsanregung gefunden wurden, deuten möglicherweise auf einen Eisphasentransfer hin, wie er von Chakarov et al. [CHA1998] für Wasser auf Graphit gefunden wurde.

Das wurde so interpretiert, dass nach oben beschriebenem Mechanismus ein angeregter, negativ geladener Wasserübergangskomplex entsteht, der unter Ausbildung eines H⁻ zerfällt. Dieses H⁻ ist nun möglicherweise in der Lage, eine strukturelle Umorientierung der Wassermoleküle zu induzieren, wodurch ein Übergang aus der amorphen in die kristalline Phase erreicht wird. Diese geordnetere Oberfläche zeigt dann ein anderes Streuverhalten bzw. eine andere Reflektivität für den Elektronenstrahl im EELS. In den EELS-Grundlagen (vgl. 2.3) ist der Einfluss der Reflektivität auf die Streueffizienz beschrieben. Für ungeordnete Systeme kann es auch zu vermehrter Anregung von Mehrfachverlusten [FRE1993] kommen, was dazu führt, dass die Elektronen eine Winkelabweichung von der spekularen Streugeometrie erleiden und die Intensität des elastisch gestreuten Strahls verringert wird. Da die Spektren mit gleicher Intensität des reflektierten elastischen Strahls aufgenommen sind, wird somit die nicht photochemisch behandelte Oberfläche einer höheren Intensität des auftreffenden Strahls ausgesetzt, wodurch absolut gesehen mehr inelastische Dipolstreuung stattfindet. Damit erscheint für die nicht mit dem Laser bestrahlte Oberfläche die Verlustpeakintensität größer.

4.1.2 NO

Für NO adsorbiert auf Metallen ist das 2π -Niveau des NO hybridisiert mit den Substratbändern. Es existiert ein antibindendes $2\pi_{\text{unocc}}$ -Niveau oberhalb des Fermi-niveaus und ein bindendes $2\pi_{\text{occ}}$ -Niveau unterhalb des Fermi-niveaus, welches mit zwei Elektronen besetzt ist. Das $2\pi_{\text{occ}}$ -Niveau ist sehr breit und liegt 2–3 eV unterhalb des E_F . Das $2\pi_{\text{unocc}}$ ist ebenfalls breit und liegt 1.5 eV oberhalb E_F (vgl. Bild 14). Die Lage der Energieniveaus ist dabei als substratspezifisch anzusehen [YIN1990]. Eine mögliche Photoanregung kann durch einen direkten Prozess durch einen Übergang vom $2\pi_{\text{occ}}$ -Niveau ins $2\pi_{\text{unocc}}$ -Niveau erfolgen. Da allerdings das erstere mit dem Substrat hybridisiert ist, können auch leicht Substratladungsträger

4. Diskussion

am Anregungsprozess beteiligt sein. Ein photoangeregtes Elektron kann beispielsweise vom $2\pi_{\text{occ}}$ -Niveau in ein unbesetztes Substratband springen. Da das Substrat mehr Photonen absorbiert als das Adsorbat, ist allerdings ein substratvermittelter Prozess wahrscheinlicher. Unter dieser Voraussetzung gibt es die Möglichkeit einer Loch/ $2\pi_{\text{occ}}$ - oder Elektron/ $2\pi_{\text{unocc}}$ -Anregung.

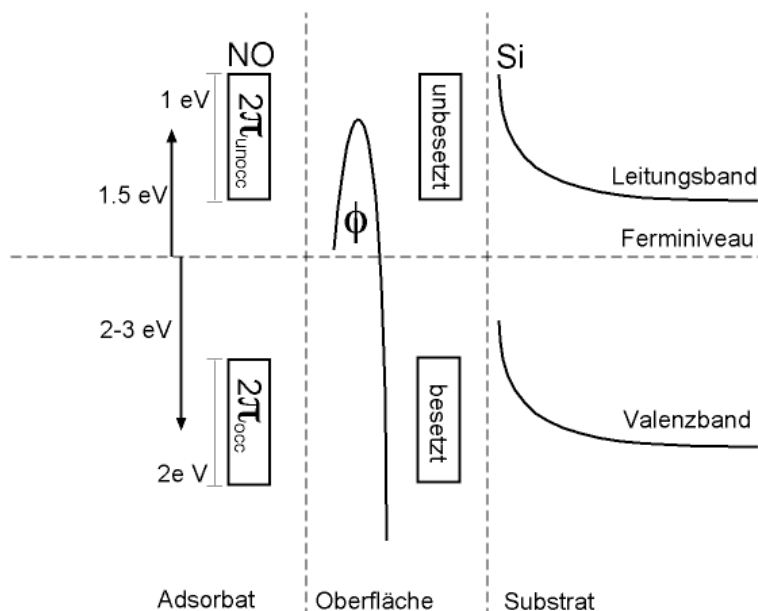


Bild 14 Schematische Darstellung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung

Das hybridisierte 2π -Niveau des NO ist mit zwei Elektronen besetzt. Im Adsorptionsprozess des NO auf dem Substrat findet, dem Elektronegativitätskonzept zufolge, Ladungstransfer vom Substrat auf das Adsorbat NO statt. Dieser passiert durch Übertragung eines Elektrons vom Substrat ins antibindende $2\pi^*$ -Orbital des NO. Weiterhin findet eine 2π -Rückbindung vom NO zum Substrat statt. Als Summe dieser Ladungstransferreaktionen bildet sich ein partiell negativ geladenes $\text{NO}^{\delta-}$ aus.

Die Anregung im photochemischen Prozess passiert, wie gesagt, entweder über einen Loch/ $2\pi_{\text{occ}}$ - oder einen Elektron/ $2\pi_{\text{unocc}}$ -Übergang. In letzterem Fall würde photochemische Anregung einen Ladungstransfer eines weiteren Elektrons auf das schon partiell negativ geladene $\text{NO}^{\delta-}$ bedeuten. Im Falle der Photodesorption müssten dann dieses Elektron und der Anteil der partiellen negativen Ladung vom Adsorbat zurück ans Substrat übertragen werden.

Die Anlagerung eines Loches an das $2\pi_{\text{occ}}$ -Orbital vernichtet demgegenüber ein Elektron im Adsorbat und die Desorption kann ohne weiteren Ladungstransfer stattfinden.

4. Diskussion

Der Elektron/ $2\pi_{\text{unocc}}$ -Prozess ist damit weniger wahrscheinlich als der Loch/ $2\pi_{\text{occ}}$ -Prozess. Es sind somit wahrscheinlich die photogenerierten Löcher, die für die Photochemie verantwortlich sind.

Informationen über die am photochemischen Prozess beteiligten Substratzustände können anhand von EELS-Daten abgeleitet werden [WIL1997] [BEN2002].

Für die laserinduzierte Desorption von NO von einer Si(111)-(7x7)-Oberfläche im Bereich geringer NO-Bedeckungen gehen Richter et al. [RIC1992] ebenfalls von einem substratinduzierten Desorptionsprozess mittels photonengenerierter Löcher aus. Im wesentlichen verantwortlich gemacht für die NO-Photodesorption werden Oberflächenzustände der rekonstruierten Siliziumoberfläche, im speziellen der S_2 -Zustand, der aus den "Dangling Bonds" der Restatome auf der Si(111)-(7x7)-Oberfläche gebildet wird und zweifach besetzt ist. Das Maximum des S_2 -Zustandes liegt für die Si(111)-(7x7) Oberfläche ~ 0.2 eV unterhalb des Valenzbandmaximums. Der S_2 Zustand entspricht dem π -Band der rekonstruierten Si(111)-(2x1)-Oberfläche. Ein weiterer Oberflächenzustand S_1 entspricht der Hybridisierung von Adatom-"Dangling Bonds", liegt auf Höhe des Ferminiveaus und ist teilweise besetzt. Ein unbesetztes Band S existiert oberhalb des Ferminiveaus.

Zwischen den Oberflächenzuständen ist Ladungstransfer in Form von Interbandübergängen (vgl. Grundlagen-EELS) möglich. Für die Si(111)-(2x1)-Oberfläche wird ein Interbandübergang bei ~ 500 meV und ~ 250 meV beobachtet. Weitere Interbandübergänge sind zwischen Leitungs- und Valenzband mit weit höherer Energie [IBA1982] (~ 3.8 eV und ~ 5.2 eV) möglich.

Das EELS-Spektrum für die Si(100)-(2x1)-Oberfläche im Bereich der elektronischen Anregung ist in Abb. 81 in Spektrum a zu erkennen, das für die wasserstoffpassivierte Oberfläche ist in Spektrum b dargestellt. Es zeigt sich für die Si(100)-(2x1)-Oberfläche ein Schwellenwert für die Anregung im elektronischen Bereich bei ~ 0.7 eV. Gavioli et al. [GAV1995] geben einen Schwellenwert für die erste elektronische Anregung mit ~ 0.5 eV an und ordnen diesen Wert der Größe der Siliziumbandlücke in Abhängigkeit von der Dotierung des Siliziums zu.

Für die Si(100)-(2x1)-Oberfläche, geben selbige Autoren Interbandübergänge bezogen auf Oberflächenbänder mit Energien von 0.8 eV und 1.25 eV an.

4. Diskussion

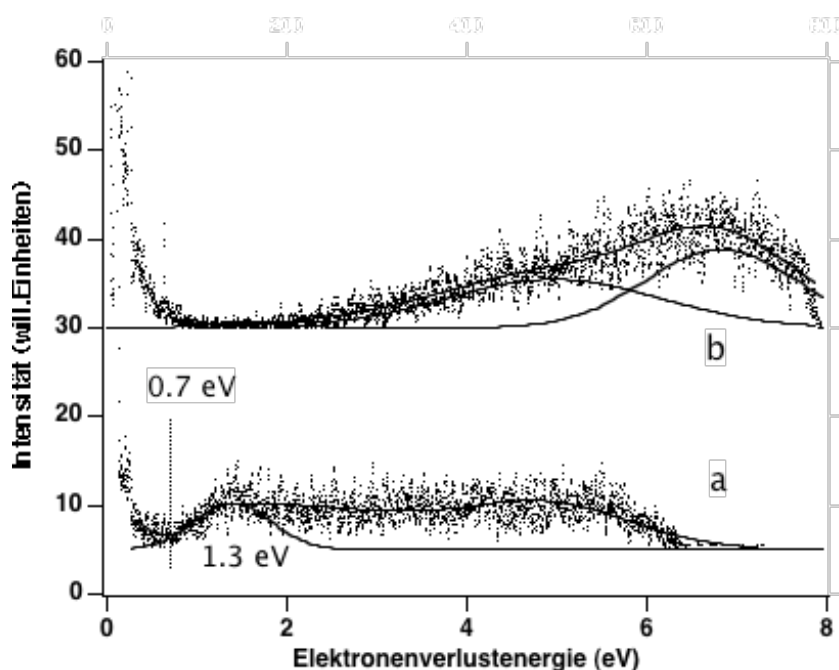


Abb. 81 EELS-Spektren im Bereich elektronischer Anregung von einer: a) rekonstruierten Si(100)-(2x1)-Oberfläche, $U_p = 8$ eV und: b) einer wasserstoffbedeckten Si(100)-(2x1):H-Oberfläche mit $\theta_H = 1$ ML, $U_p = 9$ eV

Damit sind, vergleichend zur Si(111)-Oberfläche, Interbandübergänge charakterisiert, die am photochemischen Prozess beteiligt sein können.

Ein Konkurrenzprozess zum Lochtransfer aus dem Oberflächenzustand S_2 auf das Adsorbat NO im Falle der Si(111)-(7x7)/NO-Oberfläche ist ein Ladungsträgeraustausch zwischen dem Silizium-Valenzband und dem S_2 -Oberflächenzustand, welcher sehr effektiv ist. Durch die Übertragung des photochemisch generierten Loches ans Valenzband steht dieses der photochemischen Anregung des Adsorbates nicht mehr zur Verfügung, und der Photodesorptionsprozess wird gequenchet. Wie effektiv der Transport des Loches ins Kristallinnere ist, hängt von der Bandverbiegung ab.

Im Falle der Si(100)-(2x1)-Oberfläche ist der Verlauf des Photodesorptionsprozesses über das besetzte π -Oberflächenband denkbar.

Für die cäsiumbedeckte Oberfläche liegen, wie aus UPS-Daten [UHR1991] ersichtlich ist, cäsiuminduzierte Bänder innerhalb der Bandlücke und unterhalb des Fermi-niveaus. Die EELS-Spektren dieser Oberfläche im Bereich der elektronischen Anregung (vgl. Abb. 28) zeigen einen Plasmonenpeak bei ~ 1.8 eV. Ishida et al. [ISH1985] gaben Anregungen von Elektronen zwischen Oberflächenbändern als Ursprung der Oberflächenplasmonenpeaks an.

4. Diskussion

Bezogen auf die EELS-Spektren im Bereich elektronischer Anregung, zeigt sowohl die Si(100)-(2x1)-Oberfläche als auch die mit Cäsium bedeckte Si(100)-(2x1)-Oberfläche (vgl. Abb. 28) eine Verlustpeakintensität bei höheren Anregungsenergien, d. h. Interbandübergänge, die Ladungstransferprozessen zwischen Leitungs- und Valenzband zugeordnet werden können.

Für die Photodesorption des NO von einer Si(111)-(7x7)-Oberfläche für geringe NO-Bedeckungen wird bezüglich der auf das NO übertragenen Translationsenergie eine, wenn auch geringe, Abhängigkeit von der eingebrachten Photonenenergie beobachtet. Dieses wird dem relativ ausgedehnten S_2 -Zustand zugesprochen und in Richtung eines sehr schnell stattfindenden Desorptionsprozesses gedeutet, da das desorbierende Teilchen eine "Erinnerung" an die eingetragene Photonenenergie besitzt.

Die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten gleichen Translationsenergien für die NO-Desorption von einer alkalibedeckten bzw. einer nichtbedeckten Oberfläche (vgl. Abb. 78) können in Anlehnung an die Photodesorption von der Si(111)-(7x7)/NO-Oberfläche bedeuten, dass für beide Systeme besetzte Oberflächenzustände unterhalb E_F existieren, die am Photodesorptionsprozess beteiligt sind und eine energetisch ähnliche Lage aufweisen bzw. einen breiten Energiebereich abdecken (vgl. Bild 14).

Damit kann für beide Systeme ein substratinduzierter Lochmechanismus möglich sein, der Oberflächenbänder in den Photodesorptionsprozess involviert.

Anhand der Wirkungsquerschnitte für den Photodesorptionsprozess ist allerdings ein Unterschied in der Effizienz der Photodesorption abzulesen. So ergab sich der Wirkungsquerschnitt für den NO-Photodesorptionsprozess von der Si(100)-(2x1)/NO-Oberfläche zu $\sigma \approx 10^{-21} \text{ cm}^2$ (vgl. 3.4.3) und für die Desorption von der Cs/Si(100)-(2x1):/NO-Oberfläche zu $\sigma \approx 10^{-19} \text{ cm}^2$ (vgl. 3.10.1).

Zu berücksichtigen ist, dass der Wirkungsquerschnitt für das Si(100)-(2x1)/NO-System, aus den im experimentellen Teil gegebenen Gründen, mit einem großen Fehler behaftet ist.

Geht man aber davon aus, dass die Tendenz, die die Daten angeben, stimmt, dann ist der Photodesorptionsprozess von der Cs/Si(100)-(2x1)/NO-Oberfläche deutlich effektiver.

4. Diskussion

Eine mögliche Ursache kann darin liegen, dass der Quenchingprozess im Falle der Si(100)-(2x1)/NO-Oberfläche effektiver ist und damit der Photodesorptionsprozess weniger effizient, was allerdings doch eher als unwahrscheinlich gelten kann.

Eine weitere Ursache kann darin liegen, dass durch Erniedrigung der Austrittsarbeit für die cäsiumbedeckte Oberfläche der Transfer des photogenerierten Loches auf das Adsorbat erleichtert und somit effektiver ist (vgl. Bild 14).

Für die NO-Photodesorption sowohl von der Si(100)-(2x1)/NO-Oberfläche als auch von der Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche wird somit von einem substratinduzierten Loch-Mechanismus ausgegangen, welcher im ersteren Fall besetzte π -Bänder in den Photodesorptionsprozess involviert und im letzteren Fall durch Alkalikoordination entstandene Oberflächenbänder, welche nach dem ViGS-Modell der Bandstruktur der Siliziumoberfläche folgen.

4.1.3 Cäsium

Wie oben berichtet, erleichtern Alkalimetalle die dissoziative Wasseradsorption auf Oberflächen. So wurden in dieser Arbeit für die D₂O-Desorption von einer Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-Oberfläche zusätzliche D₂O-Adsorptionszustände im Vergleich zur nicht mit Cäsium bedeckten Oberfläche gefunden mit Desorptionstemperaturen von 196 K und 215 K, 267 K und 277 K, wobei zumindest die beiden letzten der Desorption aus Hydratkomplexen zugesprochen werden können [THI1987].

Da sich im Falle der Desorption von $m/e = 20$ von einer Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O-Oberfläche an den Multilagenwasserpeak ein sehr breiter Desorptionspeak von $m/e = 20$ anschließt, kann für diese Oberfläche auf eine Vielzahl von D₂O-Adsorptionsplätzen geschlossen werden. Dieses deutet auf die Koexistenz verschiedenartigster Cäsium/D₂O-Komplexe hin, deren Stöchiometrie im einzelnen nicht zugeordnet werden kann.

Das in der Literatur gegebene Hydratwasser/Cäsium-Verhältnis für eine Hydratation eines Alkaliions auf einer Metalloberfläche liegt im Bereich $[H_2O]/[Cs] \approx 2-3/1$ [SAS1990] [SAS1991] [STU1985]. Dissoziative D₂O-Adsorption ist erkennbar an der rekombinativen Wasserdesorption im Hochtemperaturpeak bei ~460 K [THI1987].

Wasser zeigt ebenso dissoziative Adsorption auf einer Na/Ru(001)-Oberfläche [DOE1983] für Adsorptionstemperaturen von 80 K. Dabei werden pro Oberflächennatriumatom 2 OH-Gruppen und 2 H-Atome gebildet. Für die natriumbedeckte Oberfläche findet keine Rekombinationsreaktion zu Wasser während des TPD's statt. Dissoziation von Wasser in OH und H findet auch für Kaliumschichten auf Ru- und

4. Diskussion

Pt-Substraten [THI1984] [BON1985] [BON1986] statt. Diese Ergebnisse stehen auch in Einklang mit den hier vorliegenden TPD-Messungen zum Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O- und K/Si(100)-(2x1)/D₂O-System. Die Stöchiometrie der Wasserdissoziation für das Cäsium-System mit einem Verhältnis [Cs]/[D₂O]>>10:1 weicht allerdings stark von dem für das oben beschriebene Na/Ru(001)-System ab. Eine Erklärung für das hohe Verhältnis von [Cs]/[D₂O]>>10:1 ist eine auch für Kaliumschichten gefundene Diffusion des Wassers in die Alkalimetallschicht hinein. Es kommt zur Ausbildung gemischter Alkalihydroxidschichten. Dabei sind folgende Reaktionen denkbar:



und darauf folgend:



Eine weiterführende Oxidation der Alkalimetalloxide kann den Cäsiumgehalt der Cäsiumoxidstruktur erhöhen. So bildet Cäsium folgende Suboxide aus: Cs₇O, Cs₄O, Cs₁₁O₃ und Cs₃O.

Eine weitere Reaktion, die zur Ausbildung von Cs₂O führt, ist die Reaktion von Alkalimetallatomen mit Alkalimetallnitriten oder -nitraten. Cäsiumnitrit kann unter Einwirkung von Alkalimetallatomen, ähnlich wie oben, eine Alkalimetalloxidstruktur unter Freisetzung von Stickstoff nach folgendem Reaktionsschema bilden:



Damit ist für das Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-System Gleichung (4-5) ein möglicher Reaktionsweg für die photochemisch induzierte Bildung einer Cäsiumoxidstruktur der Form Cs_xO_y(OH)_z (Abb. 76). Die Bildung eines Nitrits für den Fall der NO-Adsorption auf ein Kaliumkoadsorptionssystem wurde von Kiskinova et al. [KIS1984] gefunden.

Das Produktverhältnis von N₂ zu N₂O für die Desorption von der Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche bei 550 K (vgl. Abb. 46) ergab ein Verhältnis desorbierendem N₂-s zu N₂O-s von ca. sieben zu eins. Gleichung (4-5) bietet eine mögliche Quelle für die Existenz desorbierenden Stickstoffs bei 550 K.

4.1.4 Chemie des Zerfalls von NO

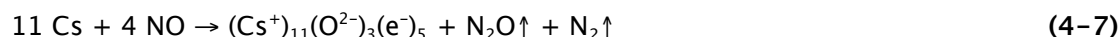
Die Dissoziationsprodukte des NO rekombinieren im Hochtemperaturdesorptionsspeak hauptsächlich zu N₂ und N₂O (vgl. 3.7.1). Mit einer um mehr als eine

4. Diskussion

Größenordnung kleineren Signalintensität geben Signale bei $m/e = 46$ Hinweis auf NO_2 -Produktion und Signale bei $m/e = 17$ Hinweis auf NH_3 -Produktion (vgl. 3.7.3.). Mögliche N_2O Bildungsreaktionen sind:



Oder:



Den Reaktionen (4-6) und (4-7) folgend, entsteht N_2O unter gleichzeitiger Ausbildung eines Cäsiumperoxides bzw. Cäsiumsuboxids. N_2O kann, wie in (4-8) angegeben, weiter zerfallen und N_2 freisetzen. Damit sind auch die Prozesse (4-7) und (4-8) ebenso wie (4-5) mögliche photochemische Reaktionswege für den Zerfall des $\text{Cs}_x\text{N}_y\text{O}_z$ -Komplexes.

Wie oben erwähnt, geben Kiskinova et al. für das System K/Pt(111)/NO die Existenz von NO_2 an, welches sich aus den NO -Dissoziationsprodukten bildet.



Dabei wird NO_2 durch die Kaliumschicht stabilisiert. Eine mögliche Weiterreaktion ist der Ladungstransfer ins $6a_1$ -Orbital des NO_2 und die Ausbildung eines negativ geladenen Übergangskomplexes, der letztlich mit Alkalimetallen ein Alkalinitrit bildet [KIS1984], welches als Edukt der Reaktion (4-5) eine Cäsiumoxidstruktur und Stickstoff freisetzt.

NO_2 bzw. sein Dimeres N_2O_4 ist bezogen auf die Oxidationszahl des Stickstoffs zwischen dem Anhydrid der Salpetrigen Säure N_2O_3 und dem der Salpetersäure N_2O_5 anzusiedeln und bildet somit unter Wasserzugabe die salpetrige und die Salpetersäure. Es kann auch nach folgender Gleichung zerfallen in das Nitrosyl-Kation und das Nitrat-Anion [HOL1985]:



Das Nitrosyl-Kation oxidiert Alkaliatome unter Ausbildung von Anionen, das Nitrat-ion kann mit den Alkaliionen ein Alkalinitrat oder -nitrit bilden, welches nach (4-5)

4. Diskussion

zerfällt. Die Bildung einer Nitrosylspezies wurde für die Adsorption von NO auf alkalibedeckte Oxidoberflächen beobachtet [BEN2002].

Für den thermischen Zerfall des $\text{Cs}_x\text{N}_y\text{O}_z$ -Komplexes scheinen damit die Reaktionen (4-6), (4-7) und (4-8) plausibel zu sein, da mit der Folgereaktion (4-8) der weitere Zerfall von Lachgas N_2 freisetzen kann. Über diesen Reaktionsweg wären die von Probe zu Probe veränderten $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnissen im Hochtemperaturdesorptionsspeak erklärbar. Die Reaktion über (4-5) für die thermische Zersetzung des $\text{Cs}_x\text{N}_y\text{O}_z$ -Komplexes ist ebenfalls denkbar, kann aber nicht die einzig stattfindende Reaktion sein, weil sie die Existenz desorbierenden Lachgases nicht erklärt.

Für den photochemischen Prozess der $\text{Cs}_x\text{N}_y\text{O}_z$ -Zersetzung stehen ebenfalls die Reaktionen über das Alkalinitrit oder der Zerfall über das N_2O , also über (4-7), als denkbare Möglichkeiten zur Verfügung.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss einer durch Alkalikoadsorption induzierten Veränderung der elektronischen Struktur des Substates auf die Photochemie der adsorbierten Moleküle D_2O und NO untersucht. Dazu wurden zunächst die Systeme $Si(100)-(2\times 1):H/D_2O$ und $Si(100)-(2\times 1)/NO$ bezüglich ihrer thermodynamischen Eigenschaften, im Sinne von Desorptionsenergien, bezüglich ihrer schwingungsspektroskopischen und photochemischen Eigenschaften untersucht.

Bei der Oberflächenpräparation, angefangen mit der Wasserstoffpassivierung der Siliziumoberfläche, Charakterisierung der $Si(100)-(2\times 1):H/D_2O$ - und $Si(100)-(2\times 1)/NO$ -Oberflächen mit Thermodesorptionsspektroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie, konnten Literaturdaten reproduziert werden. Für die mit Cäsium bedeckte Oberfläche konnten TPD- und EELS-Spektren erhalten werden, die über einen Vergleich zu dem aus der Literatur bekannten $K/Si(100)-(2\times 1)(H)$ -System Ähnlichkeiten, aber auch Unterschiede offenbarten. Die Adsorption von D_2O auf die alkalibedeckte Oberfläche führt zur Ausbildung von D_2O -Dissoziationsprodukten, welche mit Cäsium einen Komplex der Form $Cs_xO_y(OD)_z$ bilden. Weiterhin bilden sich D_2O -Hydrathüllen und für höhere Wasserbedeckungen amorphe Eisfilme aus. Es konnte die Bildung einer Spezies mit $m/e = 17$ im TPD nachgewiesen werden, die einer Reaktion einer Cäsiumoxidstruktur mit der Wasserstoffpassivierung der Siliziumoberfläche zugesprochen wurde. Die wasserstoffpassivierte Siliziumoberfläche zeigte auch mit zusätzlicher Alkalikoadsorption, bezogen auf das Adsorbat D_2O , keine photochemische Aktivität. Dieses korrespondierte mit einer Nichtexistenz elektronischer Übergänge, wie sie im Bereich der elektronischen Anregung im EELS in einem Energiebereich bis 10 eV beobachtbar sind.

Für die Adsorption von NO auf der $Si(100)-(2\times 1)$ -Oberfläche konnte die aus der Literatur bekannte teilweise molekulare und dissoziative Adsorption des NO bestätigt werden. Für die NO -Adsorption auf eine mit Cäsium bedeckte $Si(100)-(2\times 1):H$ -Oberfläche wurde teilweise NO -Dissoziation gefunden. Es wurde die Ausbildung eines $Cs_xN_yO_z$ -Komplexes postuliert, der die Cäsiumschicht gegen Desorption stabilisiert, d. h. die Cäsiumdesorption zu höheren Temperaturen verlagert.

Die Rekombination der NO Dissoziationsprodukte liefert im wesentlichen N_2 und N_2O und zu einem geringeren Anteil NH_3 und NO_2 . Ein Teil des durch Dissoziation des NO entstehenden Sauerstoffs oxidiert die Siliziumoberfläche, was erkennbar ist an der Intensitätszunahme des Desorptionssignals bei ~ 980 K, welches der Desorption der Siliziumoxidschicht zuzuordnen ist, und an der Sauerstoffbilanz für das $Cs/Si(100)-(2\times 1):H/NO$ -System.

5. Zusammenfassung

Für die Oberflächen Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O und Cs/Si(100)-(2x1):H/NO übersteigt der Cäsiumgehalt der gebildeten Cäsiumkomplexe den Gehalt an Sauerstoff bzw. Sauerstoff und Stickstoff um fast eine Größenordnung.

Die durch Cäsiumadsorption induzierte Veränderung der Substratbandstruktur äußerte sich in der Bildung eines Oberflächenplasmonenpeaks im Bereich elektronischer Anregung im EELS. Dieser verschwindet allerdings im Falle sowohl der D₂O- als auch der NO-Adsorption. Für das Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-System zeigt sich die Bildung eines Verlustes bei einer Energie von ~4.6 eV.

Das Bestrahlen der Cs/Si(100)-(2x1):H/NO Oberfläche führt zur Oxidation des Siliziumsubstrates, was aus den EELS-Spektren im Bereich der Schwingungsanregung aus einer Peakverschiebung der NO-Streckschwingung geschlossen werden konnte.

Bezüglich der photoneninduzierten Desorption zeigte ein Vergleich der Geschwindigkeitsverteilung photodesorbierender Teilchen von der Si(100)-(2x1)/NO-Oberfläche zum einen und von der Cs/Si(100)-(2x1):H/NO-Oberfläche zum anderen keinen Unterschied. Ein aus TPD-Daten gewonnener Vergleich der Photowirkungsquerschnitte offenbarte allerdings eine grössere Effizienz für die Photodesorption im Falle des cäsiumbedeckten Systems. Der Desorptionsprozess wird in beiden Fällen einem substratinduzierten Loch-Mechanismus zugesprochen.

6. Anhang

6 Anhang

Verwendete Symbole

Symbole in Abschnitt: 2.2:

$N(t)$	Desorptionsrate
σ	Bedeckung
v	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion
E	Aktivierungsenergie
T	Temperatur
β	Heizrate
n	Reaktionsordnung
R	Gaskonstante

Symbole in Abschnitt 2.3

$E^{(i)}$	Energie des einfallenden Elektrons
$E^{(s)}$	Energie des gestreuten Elektrons
$k^{(i)}$	Wellenvektor des einfallenden Elektrons
$k^{(s)}$	Wellenvektor des gestreuten Elektrons
$\Delta\theta$	Streuwinkel
$k_{ }^i$	Parallele Komponente des Wellenvektors $k^{(i)}$
$k_{ }^s$	Parallele Komponente des Wellenvektors $k^{(s)}$
$G_{ }$	Reziproker Gittervektor
$Q_{ }$	Wellenvektor der erzeugten Schwingung
$\hbar\omega(Q_{ })$	Energie des erzeugten Verlustes
p	Elektrisches Dipolmoment
u	Schwingungsamplitude
ω_0	Frequenz der erzeugten Gitternormalmode
l	Beschreibt das l -te Atom
E_c	Energie des Leitungsbandes
E_v	Energie des Valenzbandes

6. Anhang

ψ_c	Wellenfunktion des Leitungsbandes
ψ_v	Wellenfunktion des Valenzbandes
X	Dipolmomentoperator für elektronische Anregung
ρ_0	Ladungsdichte
ρ_I	Ladungsdichtefluktuation
\mathbf{x}	Positionsvektor des Elektrons
\mathbf{x}'	Positionsvektor des wirkenden Feldes
$\varphi(x,t)$	Elektrostatistisches Potential
$\varphi_I(x,t)$	Dynamisches elektrostatisches Potential
M	Über Matrixelement gewichteter Beitrag des betrachteten Stoßprozesses zur Streuamplitude
ik_\perp	Senkrechte Komponenten der Wellenvektoren $k^{(i)}$ und $k^{(s)}$
S	Streueffizienz
$d\Omega$	Winkелеinheit
v_\perp	Senkrechte Komponente der Geschwindigkeit des Elektrons
v_\parallel	Parallele Komponente der Geschwindigkeit des Elektrons
R_i	Amplitude der spekularen Reflektion des einfallenden Elektrons
R_s	Amplitude der spekularen Reflektion des gestreuten Elektrons
$\mathbf{E}(\mathbf{x},t)$	Elektrisches Feld
$n(\omega)$	Verteilungsfunktion
$\varepsilon_b(\omega)$	Dielektrische Konstante des Gitters
$\varepsilon_s(\omega)$	Dielektrische Konstante der Oberfläche
ν	Winkelabweichung von der spekularen Streugeometrie
ν_E	Winkelabweichung von der spekularen Streugeometrie für einen spezifischen Verlust
$\hat{\theta}$	Reduzierter Streuwinkel
$F_b(\hat{\theta}_c)$	Beschreibt Fähigkeit des Analysators, Verlustelektronen einzufangen
ε_∞	Dielektrizitätskonstante mit Beiträgen der positiven Ionenrümpfe
ω_p	Plasmafrequenz
$\tau(\omega)$	Frequenzabhängige Relaxationszeit
ω_{sp}	Frequenz eines Oberflächenplasmons
$\sigma_R(\omega)$	Frequenzabhängige Leitfähigkeit
μ	Ladungsträgermobilität

6. Anhang

P	Polarisation
ω_-	Frequenz des Oberflächenzweigs
ω_T	Transversalen Gitterfrequenz
ω_L	Longitudinale Gitterfrequenz

Symbole in 2.4

$S(t)$	Signalintensität entspricht Teilchendichte im Ortsraum
$I(t)$	Teilchenfluss
$P_v(v)$	Geschwindigkeitsverteilung
E_t	Translationsenergie
E_{trans}	Translationsenergie
M	Moment
v	Geschwindigkeit
w	Reduzierte Breite der Geschwindigkeitsverteilung
k	Boltzmannkonstante
v_0	Strömungsgeschwindigkeit

Symbole in 2.5

ϕ	Austrittsarbeit
W_{vac}	Energie eines Elektrons im Vakuum
W_F	Fermienergie
χ	Elektronenaffinität
I	Ionisierungsenergie
W_{vs}	Energie des Valenzbandes
W_{cs}	Energie des Leitungsbandes
$V(z)$	Elektrostatisches Potential
$\rho(z)$	Raumladungsdichte
ϵ_b	Statische Dielektrizitätskonstante des Halbleiters
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante
N_c	Effektive Zustandsdichte der Elektronen im Leitungsband
N_v	Effektive Zustandsdichte der Löcher im Valenzband
N_d	Gesamtkonzentration Dotierungsmittelatome

6. Anhang

W_d	Energieniveaus der aus der Dotierungsmittelzugabe resultierenden neuen Zustände
n_b	Ladungsträgerdichte der Elektronen im Gitter
p_b	Ladungsträgerdichte der Löcher im Gitter
i	intrinsisch
L_D	Debye-Abschirmlänge
u_b	Maß der freien Ladungsträgerkonzentration
v_s	Maß der Oberflächenbandverbiegung
$F(u_b, v)$	Raumladungsfunktion
Q_{sc}	Oberflächenraumladungsdichte
g_I	Vektor des reziproken Gitters
V_0	Beschreibt das periodische Potential des Gitters (reell)
V_I	Beschreibt das die Oberflächenzustände verursachende Potential (komplex)
κ	Abweichung des Wellenvektors vom Rand der Brillouinzone in Richtung Bandlücke
q	Koordinate des imaginären Teils über den Bereich der Bandlücke
Δq_I	Betrag des ionischen Charakters einer Bindung
X	Elektronegativität
d_{cov}	Bindungslänge
p	Dipolmoment
α	Polarisierbarkeit
N_{ad}	Adsorbierte Teilchenzahl
p_{\perp}	Adatominduziertes Dipolmoment
ϕ_{BN}	Barrierenhöhe an der Grenzfläche Halbleiter/Metall

6. Anhang

Zusammenfassende Aufstellung aller TPD- und EELS-Daten

TPD: Auswertung nach Redhead [RED1962] unter der Annahme einer Reaktionsordnung von eins für alle betrachteten Reaktionen, mit $\nu=10^{13} \text{ s}^{-1}$

TPD: Si(100)-(2x1):H

<i>Si-H</i>	T_{des} [K]	β [K/s]	E [kJ/mol] _{exp}	E [eV/mol] _{exp}	E [kJ/mol] _{lit}	<i>Lit</i>
β_1	765	1	209	2.17	233	[NAC1994]
β_2	650	1	177	1.83	192	[FLO1993]

EELS: Si(100)-(2x1):H

<i>Si-H</i>	<i>Verlustenergie</i> <i>Exp.: [meV]</i>	U_p [eV]	<i>Art der</i> <i>Anregung</i>	<i>Verlustenergie</i> <i>Lit.: [meV]</i>	<i>Lit.:</i>
Si-H	75	2.5	Biegeschwingung	78.5 (80.5)	[SCH1991]
SiH ₂	109	4.7	Scherenschwingung	113.5	[SCH1991]
Si-H	255	4.7	Streckschwingung	260	[SCH1991]

TPD: Si(100)-(2x1):H/H₂O bzw. Si(100)-(2x1):H/H₂O

<i>Si-H/</i> <i>D₂O</i>	T_{des} [K]	β [K/s]	E [kJ/mol] _{exp}	E [eV/mol] _{exp}	E [kJ/mol] _{lit}	<i>Lit</i>
α_0	170	1.2	44.2	0.46	46	[TAK1993]
α_1	170	1.2			46	[TAK1993]
β	200	1.2	52.2	0.54	54.4	[TAK1993]
γ	225	1.2	58.9	0.6	71.2	[TAK1993]

EELS: Si(100)-(2x1):H/H₂O bzw. Si(100)-(2x1):H/H₂O (bzw. Cs/Si(100)-(2x1):H/D₂O)

<i>Si-H/</i> <i>D₂O</i>	<i>Verlustenergie</i> <i>Exp.: [meV]</i>	U_p [eV]	<i>Art der</i> <i>Anregung</i>	<i>Verlustenergie</i> <i>Lit.: [meV]</i>	<i>Lit.:</i>
H ₂ O	24	2.3	gehinderte Transl.	24-28	[TAK1993]
H ₂ O	102	2.3	Gehinderte Rot.	100	[TAK1993]
H ₂ O	203	2.3	Scherenschwingung	203-205	[TAK1993]
H-OH	410	2.3	OH-Streckschw.	400-410	[TAK1994]
D-OD	308	5	OD-Streckschw.		

6. Anhang

TPD: Si(100)-(2x1)/NO

<i>Si / NO</i>	<i>T_{des}</i> [K]	<i>β</i> [K /s]	<i>E</i> [kJ/mol] _{exp}	<i>E</i> [eV/mol] _{exp}	<i>E</i> [kJ/mol] _{lit}	<i>Lit</i>
<i>m/e</i> <i>= 30</i>	125– 140	1.1	32.2–36	0.33–0.37		[YIN1988]

EELS: Si(100)-(2x1)/NO

<i>Si / NO</i>	<i>Verlustenergie</i> <i>Exp.: [meV]</i>	<i>U_p</i> [eV]	<i>Art der</i> <i>Anregung</i>	<i>Verlustenergie</i> <i>Lit.: [meV]</i>	<i>Lit.:</i>
Si ₃ N	50	5.1	Si ₃ N breathing mode	50	[YIN1989]
NO	78	5.1	NO-Streckschwingung gegen Si-Oberfläche	78	[YIN1988]
			N-Si asym. Streckschwingung	102	[YIN1988]
O-Si	115	5.1	O-Si Streckschw.	115	[YIN1988]
O-Si	124	5.1	O-Si asym. Streckschwingung	124	[YIN1988]
NO	220	5.1	NO molekular adsor- biert / Schreckschw.	188 bzw.224	[YIN1988]

TPD: Cs/Si(100)-(2x1):H

<i>Si-H/ Cs</i>	<i>T_{des}</i> [K]	<i>β</i> [K /s]	<i>E</i> [kJ/mol] _{exp}	<i>E</i> [eV/mol] _{exp}	<i>E</i> [kJ/mol] _{lit}	<i>Lit</i>
<i>α</i>	275	1.1	72.7	0.75		[MIN1995]
<i>γ</i>	327	1.1	86.9	0.9		
<i>sub.</i>	400– 850	1.1	107–232	1.1–2.4		

6. Anhang

EELS: Cs/Si(100)–(2x1):H im Bereich elektronischer Anregung

(im Bereich der Schwingungsanregung wurde für das Vergleichssystem

K/Si(100)–(2x1) keine Anregung gefunden [MIN1995] [NIS1991])

<i>Si-H/ Cs</i>	<i>Verlustenergie Exp.: [eV]</i>	<i>U_p [eV]</i>	<i>Art der Anregung</i>	<i>Verlustenergie Lit.: [meV]</i>	<i>Lit.:</i>
Si–Cs	1.8 – 1.9	~ 9	Plasmonenresonanz		
Si–Cs	4	~ 9	Plasmonenresonanz für $\theta_{Cs} > 1ML$		
Si–K	1.7	~ 9	Plasmonenresonanz	1.7	[ISH1985]

TPD: Cs/Si(100)–(2x1):H/D₂O

<i>SiH/Cs D₂O</i>	<i>T_{des} [K]</i>	<i>β [K/s]</i>	<i>E [kJ/mol]_{exp}</i>	<i>E [eV/mol]_{exp}</i>	<i>E [kJ/mol]_{lit}</i>	<i>Lit</i>
α	170	0.34	46	0.48		[THI1987]
	196	0.34	53	0.55		
	215	0.34	58.5	0.6		
<i>Hyd.</i>	267	0.34	72.6	0.75		
<i>Hyd.</i>	277	0.34	75.9	0.78		
<i>Rekomb.</i>	470	0.34				

TPD: Cs/Si(100)–(2x1):H/NO

<i>SiH/Cs NO</i>	<i>T_{des} [K]</i>	<i>β [K/s]</i>	<i>E [kJ/mol]_{exp}</i>	<i>E [eV/mol]_{exp}</i>	<i>E [kJ/mol]_{lit}</i>	<i>Lit</i>
<i>N₂O</i>	110	1.1	28.3	0.29		
<i>NO</i>	210	1.1	55.1	0.57		
<i>N₂O</i>	550	1.1				

6. Anhang

TPD: K/Si(100)-(2x1)/NO

<i>SiH/K</i>	<i>T_{des}</i> [K]	β [K/s]	<i>E</i> [kJ/mol] _{exp}	<i>E</i> [eV/mol] _{exp}	<i>E</i> [kJ/mol] _{lit}	<i>Lit</i>
<i>NO</i>						
<i>N₂O</i>	110	1.1	28.3	0.29		
<i>NO</i>	206	1.1	54	0.56		
<i>N₂O</i>	500	1.1				

EELS: Cs/Si(100)-(2x1):H/NO

<i>SiH/Cs</i>	<i>Verlustenergie</i>	<i>U_p</i>	<i>Art der</i>	<i>Verlustenergie</i>	<i>Lit.:</i>
<i>NO</i>	<i>Exp.:</i> [meV]	[eV]	<i>Anregung</i>	<i>Lit.:</i> [meV]	
Si-O	120	5.1	O-Si asym. Streckschwingung	124	[YIN1988]
NO	154	5.1	NO-Streckschwingung (evtl. N ₂ O)	143-161	[KUB1997]

EELS: Cs/Si(100)-(2x1):H/N₂O

<i>SiH/Cs</i>	<i>Verlustenergie</i>	<i>U_p</i>	<i>Art der</i>	<i>Verlustenergie</i>	<i>Lit.:</i>
<i>N₂O</i>	<i>Exp.:</i> [meV]	[eV]	<i>Anregung</i>	<i>Lit.:</i> [meV]	
Si-O	112	5.1	Si-O Streckschwingung	115	[YIN1988]
NO	150	5.1	NO-Streckschwingung (evtl. N ₂ O)	143-161	[KUB1997]
NO	174		NO-Streckschwingung molekular adsorbiert	175	[KUB1997]
	264				
N=N	298		N=N-Streckschwingung N ₂ O	288	[KUB1997]

6. Anhang

EELS: Cs/Si(100)-(2x1):H/NO + Photonen

<i>SiH/Cs</i> <i>NO</i>	<i>Verlustenergie</i> <i>Exp.: [meV]</i>	<i>U_p</i> [eV]	<i>Art der</i> <i>Anregung</i>	<i>Verlustenergie</i> <i>Lit.: [meV]</i>	<i>Lit.:</i>
Si-O	120	5.1	O-Si asym. Streckschwingung	124	[YIN1988]
NO	154	5.1	NO-Streckschwingung (evtl. N ₂ O)	143-161	[KUB1997]
NO	170		Blauverschiebung der NO Streckschwingung (im N ₂ O)		[KUB1997] [MÜL1986]

EELS: Cs/Si(100)-(2x1):H/NO + Photonen

<i>SiH/Cs</i> <i>NO</i>	<i>Verlustenergie</i> <i>Exp.: [eV]</i>	<i>U_p</i> [eV]	<i>Art der</i> <i>Anregung</i>	<i>Verlustenergie</i> <i>Lit.: [meV]</i>	<i>Lit.:</i>
Cs _x N _y O _z	4.7	~ 9			
Si-O	2.35	~ 9			

7 Literatur

- [AVO1987] P. Avouris, F. Bonzso, R. J. Hamers; J. Vac.Sci.Technol. B5 (5) (1987) 1387
- [BEN2002] M. Bender, O. Seiferth, A. F. Carley, A. Chambers, H.-J. Freund, M. W. Roberts; Surface Science 513 (2002) 221– 232
- [BER1981] Bergmann-Schaefer, Lehrbuch Experimentalphysik, Band IV, Teil 1 Aufbau der Materie, Herausgeber H.Gobrecht; Walter de Gruyter Berlin-New York 1981
- [BON1985] H. P. Bonzel, G. Pirug und A. Winkler; Chem. Phys. Letters 116 (1985) 133
- [BON1986] H. P. Bonzel, G. Pirug und A. Winkler; Surface Science 175 (1986) 287
- [CAR2000] M. Carbone, K. Bobrov, G. Comtet, G. Dujardin, L. Hellner; Surf. Sci. 467 (2000) 49–57
- [CHA1998] Dinko Chakarov, Bengt Kasemo; Physical Review Letters 81 (1998) 5181– 5184
- [CHR1991] K. Christmann; Topics in Physical Chemistry, Indroduction to surface physical chemistry; Steinhoff-Verlag Darmstadt, Springer Verlag · New York; 1991
- [CIR1986] S. Ciraci and Inder P.Batra; Physical Review Letters 56 (1986) 877–880
- [CRA1966] Graig and Harden; Vacuum 16, 67 (1966) 85
- [CON1985] G. Connel und J. A. Dumesic; J. Catalysis 92 (1985) 17
- [CRA1966] Craig, Harden; Vacuum 16, 67 (1966) 83
- [DOE1983] D. L. Doering, S. Semancik und T. E. Madey, Surface Science 133 (1983) 49
- [FLO1993] Michael C. Flowers, Neville B. H. Jonathan, Young Liu and Alan Morris; J. Chem. Phys. 99 (9), 1 November (1993)
- [FRE1993] B. G. Frederick, G. L. Nyberg, N. V. Richardson; J. Electron. Spectroscopy and Related Phenom. 64/65 (1993) 825
- [GAV1995] Luca Gavioli, Maria Grazia Betti, Antonio Cricenti, Carlo Mariani; Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 76 (1995) 541–545
- [GLE2003] M. A. Gleeson, K. Martensson, B. Kasemo, and D. V. Chakarov R. Reibke, E. Hasselbrink; J. Chem. Phys. 119 (2003) 6753–6767
- [HEN2002] M.A. Henderson; Surface Science Reports 46 (2002) 1–308
- [HOL1985] A. F. Holleman, E. Wiberg; Lehrbuch der anorganischen Chemie; begründet A. F. Holleman, fortgeführt E. Wiberg; Walter de Gruyter Verlag Berlin-New York; ISBN 3–11–007511–3
- [HON1994] Shozo Hongo, Shinichi Taniguchi, Kaoru Ojima,Toshio Urano, Toru Kana-ji; Appl. Surf. Sci. 82/83 (1994) 437–443

7. Literatur

- [IBA1982] H. Ibach, D. L. Mills; Electron energy loss spectroscopy and surface vibrations, 1982
Academic Press, INC.(London) LTD.
24/28 Oval Road, London NW1 7DX
- [ISH1985] Hiroshi Ishida, Nobuyuki Shima, and Masaru Tsukada; Physical Review B 32,10 1985
- [KAT1996] H. Kato, K. Sawabe, Y. Matsumoto; Surf.Sci 351 (1996) 43–52
- [KAT1997] H. Kato, J. Lee, K. Sawabe, Y. Matsumoto; Surf.Sci 386 (1997) 93–100
- [KAT2000] Hiroyuki Kato, Jihwa Lee, Kyoichi Sawabe, Yoshiyasu Matsumoto; Surface Science 445 (2000) 209–223
- [KIS1984] M. Kiskinova, G. Pirug und H. P. Bonzel; Surface Science 140 (1984) 1–17
- [KIS1985] M. Kiskinova, G. Pirug und H. P. Bonzel; Surface Science 150 (1985) 319–338
- [KIT1999] Ch. Kittel; Einführung in die Festkörperphysik; R. Oldenbourg Verlag; München·Wien; 1999; ISBN 3–486–23843–4
- [KLU1999] C. Klunker, C. Steiner, J. B. Hannon, M. Giesen, H. Ibach; Surface Science 420 (1999) 25–32
- [KLY1997] D. V. Klyachko et. P. Rowntree, L. Sanche; Surface Science 389 (1997)
- [KOB 1983] K. Kobayashi, J.Phys. Chem.87 (1983) 4317
- [KOL1994] Kurt, W. Kolasinski, Winfried Nessler, Arne de Meijere, Eckart Hasselbrink; Physical Review Letters 72 (1994) 1356–1359
- [KOL1994] Kurt W.Kolasinski, Winfried Nessler, Karl-Heinz Bornscheuer, Eckhart Hasselbrink; J. Chem. Phys. 101 (8), 15 October 1994
- [KOL1995] Kurt. W. Kolasinski; International Journal of Modern Physics, Vol 9 2753–2809 (1995)
- [KOL1993] O. D. Koleske, S.M. Gates; J. Chem. Phys 99 (7) (1993) 5619–5622
- [KON1995] H.Kondoh, H. Nozoye; Surface Science 329 (1995) 32–46
- [KOR2000] Anatoli A. Korkin, Alexander A. Demkov, Noppawan Tanpipat and Jan Andzelm; J. Chem. Phys., Vol.113, No.18, 8 November 2000.
- [KUB1997] T. Kubo, T. Ema, A. Atli, T. Aruga, N. Takagi, M. Nishijima; Surface Science 382 (1997) 214–220
- [KUB1996] J. A. Kubby, J. J. Boland; Surface Science Reports 26 (1996) 61–204
- [LAN1987] Landolt-Börnstein; Numerical data and functional relationship in science and technology; new series group III; Vol 22 semiconductors; Springer, Berlin 1987
- [MIC1991] M. Michaud, P. Cloutier, and L. Sanche; Phys. Review A 44(1991) 5624
- [MIN1995] Minami, N. Takagi, M. Nishijima, T.Aruga; Surface Science 325 (1995) 11–20

7. Literatur

- [MÖN1993] W. Mönch; Semiconductor Surfaces and Interfaces; Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York; 1993; ISBN 3-540-54423-2
- [MÜL1986] W. Müller, P. S. Bagus; J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenomen. 38 (1986) 103
- [NAC1994] P. Nachtigall and K. D. Jordan; J. Chem. Phys. 101 (9), 1 Nov 1994
- [NAM1992] A. Namiki, S. Suzuki, H. Kato, Y. Babasaki, M. Tanaka und T. Nakamura; J. Chem. Phys. 97 (5) September 1992
- [NAT1988] W. C. Natzle, D. Padowitz, S. J. Sibener; J. Chem. Phys. 88 (12) 15 June 1988
- [NIC1991] M. Nishijima, S. Tanaka, N. Takagi and M. Onchi; Surface Science 242 (1991) 498-502
- [PIC1991] Picaud und C. Girardet; Surface Science 258 (1991) 210
- [PIR1984] G. Pirug und H. P. Bonzel; Surface Science 140 (1984) 1-17
- [RAB1990] J. W. Rabalais; Science 250, 522 (1990)
- [RED1962] P. A. Redhead; Vacuum 12 (1962) 203-211
- [RIC1990] Lee J. Richter, Steven A. Buntin, David S. King, and Richard R. Cavanagh; Physical Review Letters 65 (1990) 1957-1960
- [RIC1992] Lee J. Richter, Steven A. Buntin, David S. King, and Richard R. Cavanagh; J. Chem. Phys. 96 (1992) 2324-2338
- [RÖT1994] Ernst-Peter Röth; Ozonloch-Ozonsmog: Grundlagen der Ozonchemie; Mannheim; Leipzig; Wien; Zürich: BI-Taschenbuchverlag., 1994 ISBN 3-411-10421-X
- [SAS1990] J. K. Sass, J. Schott, D. Lackey; J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 283 (1990) 441
- [SAS1991] J. K. Sass, D. Lackley, J. Schott; Electrochim. Acta 36 (1991) 1883
- [SCH1991] J. A. Schäfer; Physica B 170 (1991) 45-68
- [SOU1986] P. Soukiassian, T. M. Gentle, M. H. Bakshi, Z. Hureych; J. Appl. Phys. 60 (12), 15 December 1986
- [STU1985] E. M. Stuve, R. Döhl-Oelze, K. Bange, J. K. Sass; J. Vac. Technol. A4 (1985) 1307
- [TAK1993] N. Takagi, N. Minami, T. Furukawa and M. Nishijima; Surf. Sci 297 (1993) L43-L47
- [TAU1998] F. S. Tautz and J. A. Schäfer; Journal of Applied Physics, Vol 84, number 12 (1998)
- [THI1984] P. A. Thiel, J. Hrbek, R. A. DePaola und F. M. Hoffman; Chem. Phys. Letters 108 (1984) 25
- [THI1987] Patricia A. Thiel and Theodore E. Madey; Surf. Science Reports Review Journal Vol 7 (1987)

7. Literatur

- [UHR1991] R. I. G. Uhrberg and G. V. Hansson; Critical Reviews in Solid State and Materials Science; 17 (2): 133–186 (1991)
- [WIL1997] M. Wilde, I. Beauport, K. Al-Shamery, H.-J. Freund; Surface Science 390 (1997) 186–193
- [YIN1988] Z. C. Ying und W. Ho; Physical Review Letters 60 (1988) 57
- [YIN1989] Z. C. Ying und W. Ho ; J. Chem. Phys. 91 (4) (1989) 2689
- [YIN1990] Z. C. Ying and W. Ho; J.Chem.Phys. 93 (12), 15 December 1990
- [ZEL1999] R. Zellner guest ed. [ed. by Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V.]; Global aspects of atmospheric chemistry; Darmstadt: Steinkopff; New York: Springer, 1999
- [ZHO1991] X.-L. Zhou, X.-Y. Zhou, J. M. White; Surface Science 13 (1991) 73–220
- [ZHU1991] X.-Y. Zhu, J. M. White; M. Wolf, E. Hasselbrink, G. Ertl; Journal of Physical Chemistry 95 (1991) 8393–8402
- [ZIM1995] M. Zimmermann, W. Ho; Surface Science Reports 22 (1995) 127–247.